

Wolfgang Steglich¹⁾, Peter Gruber²⁾, Hans-Ulrich Heininger und Friedrich Kneidl

Nitril-Ylide aus Oxazolinonen-(5); Nachweis durch Abfangreaktionen und Umlagerung in 2-Aza-butadiene-(1.3)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München

(Eingegangen am 29. Juli 1971)

Oxazolinone-(5) zerfallen beim Erhitzen unter Cycloeliminerung von Kohlendioxid in Nitril-Ylide **11**, die durch Adduktbildung mit aktivierten Dipolarophilen nachgewiesen werden. Bei Abwesenheit von Dipolarophilen kann Umlagerung in 2-Aza-butadiene-(1.3) (**15**, **16**) eintreten, die intramolekular mit geeigneten funktionellen Gruppen zu Bis-enaminen **18**, *N*-Alkenyl-pyrrolen **22** und Δ^1 -Pyrrolinen **24** weiterreagieren. Die 1.5-dipolare Cyclisierung von Nitril-Yliden zu Pyrrolen wird beschrieben.

Nitrile Ylides from Oxazolin-5-ones; Detection by Adduct Formation and Rearrangement into 2-Azabuta-1.3-dienes

Oxazolin-5-ones undergo thermal cycloelimination of carbon dioxide to yield nitrile ylides **11** which are detected by means of adduct formation with activated dipolarophiles. In absence of dipolarophiles rearrangement to 2-azabuta-1.3-dienes (**15**, **16**) may occur which react intramolecularly with suitable functional groups to bisenamines **18**, *N*-alkenylpyrroles **22** and Δ^1 -pyrrolines **24**. The 1.5-dipolar cyclisation of nitrile ylides to pyrroles is described.

Beim thermischen Zerfall von 2- und 4-Acyl-oxazolinonen-(5) in trisubstituierte Oxazole und Kohlendioxid wurden Nitril-Ylide als Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht³⁾. Im folgenden wird gezeigt, daß die bei der Thermolyse von Oxazolinonen-(5) entstehenden Nitril-Ylide durch Dipolarophile abgefangen werden können und verschiedene Stabilisierungsreaktionen eingehen.

A. Nachweis von Nitril-Yliden bei der Thermolyse von Oxazolinonen-(5) durch Abfangreaktionen

Erhitzt man das durch basenkatalysierte Addition von Methylvinylketon an 2-Trifluormethyl-4-isopropyl- Δ^3 -oxazolinon-(5) leicht zugängliche Δ^3 -Oxazolinon **1**⁴⁾ mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADME) 20 Min. auf 205–210°, so entsteht ein Addukt **2** zu 55%, das mit Basen unter Eliminierung von Methylvinylketon in das Pyrrol **3** übergeht. Dieses wird mit 4 *n* NaOH unter Angriff auf die Trifluormethylgruppe zur Carbonsäure **4** verseift⁵⁾.

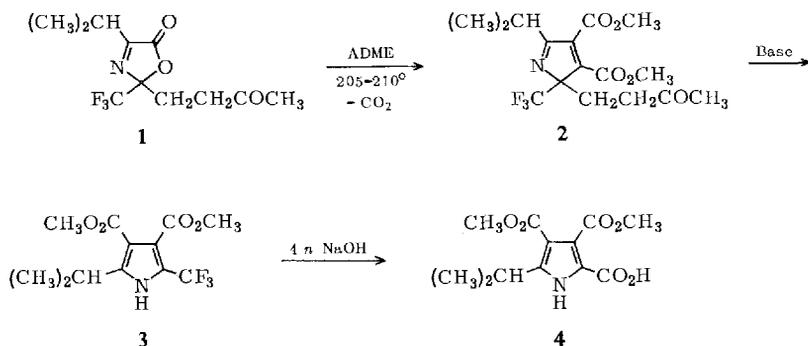
¹⁾ Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin.

²⁾ Aus der Dissertation P. Gruber, Techn. Univ. München 1971.

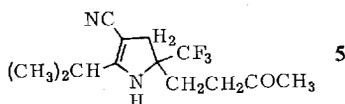
³⁾ G. Höfle und W. Steglich, Chem. Ber. **104**, 1408 (1971).

⁴⁾ W. Steglich, P. Gruber, G. Höfle und W. König, Angew. Chem. **83**, 725 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 655 (1971).

⁵⁾ Vgl. z. B. J. Bornstein, S. A. Leone, W. F. Sullivan und O. F. Bennett, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1745 (1957); I. L. Knunjanz und Ju. A. Tscheburkow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. (russ.) **1960**, 2162, C. A. **55**, 16412 (1961).

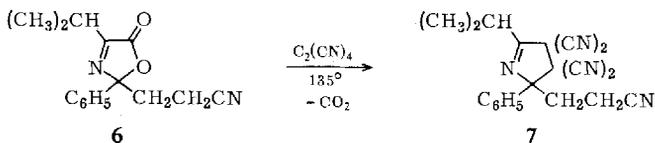


Bei der Thermolyse von **1** mit Acrylnitril im Einschlußrohr bei 210° zeigt das NMR-Spektrum des Produkts nach Abtrennung von Polymeren nur die Signale des Δ^2 -Pyrrolins **5**. Es kann mit 25% Ausbeute isoliert werden und bildet sich offensichtlich

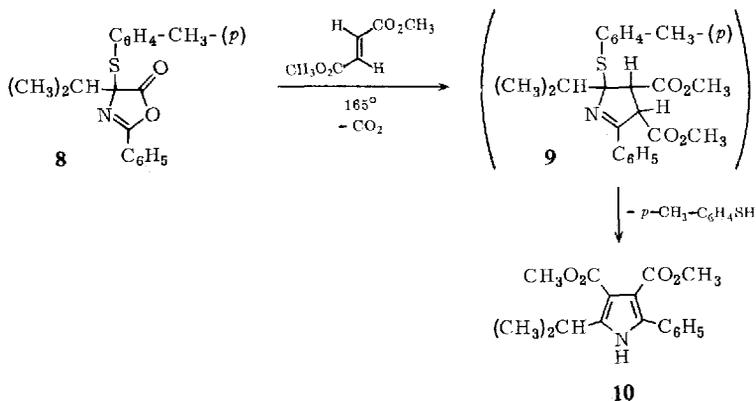


aus einem Δ^1 -Pyrrolin durch Doppelbindungsverschiebung. IR-Banden (in KBr) bei $3290/\text{cm}$ (NH-Valenzschwingung) und $2190/\text{cm}$ (konjugiertes Nitril) sind im Einklang mit Struktur **5**.

Das Δ^3 -Oxazolinon **6**⁴⁾ liefert beim Erhitzen mit Tetracyanäthylen in Xylol bereits bei 135° in 35 Min. das Pyrrolin **7**.

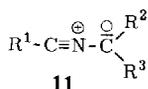


Ähnlich leicht verläuft die Thermolyse des Δ^2 -Oxazolinons **8** in Fumarsäuredimethylester. Nach 3 Stdn. bei 165° kann der Pyrrol-dicarbonsäuredimethylester **10**



mit 26% Ausbeute isoliert werden, identisch mit einem nach *Huisgen* und Mitarbb.⁶⁾ aus 4-Isopropyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester dargestellten authentischen Präparat. Offensichtlich stabilisiert sich hier das Primäraddukt **9** unter Abspaltung von *p*-Methyl-thiophenol und Doppelbindungsverschiebung zum Pyrrol.

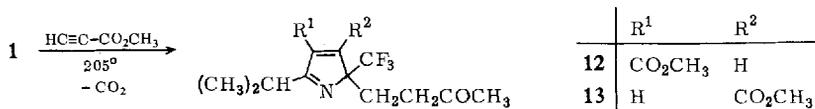
Die Bildung der Addukte **2**, **5**, **7** und **10** erfordert das Auftreten von Nitril-Yliden **11** als reaktiven Zwischenstufen der Oxazolinon-Thermolyse. Ihre Fähigkeit zur 1.3-dipo-



laren Cycloaddition wurde von *Huisgen* und Mitarbb.⁷⁾ an zahlreichen Beispielen demonstriert.

Übereinstimmend mit Befunden bei Acyl-oxazolinonen³⁾ hängt die Thermolysetemperatur stark vom eingesetzten Oxazolinon ab. So werden 2-Trifluormethyl-2-alkyl- Δ^3 -oxazolinone-(5) bei etwa 200°, die entsprechenden 2-Phenyl-Verbindungen dagegen schon bei etwa 100° gespalten. Die niedrige Zerfallstemperatur des Δ^2 -Oxazolinons **8** ist auf den Einfluß des Schwefelatoms zurückzuführen: 4.4-Dialkyl- Δ^2 -oxazolinone zerfallen erst gegen 180–200°.

Zum Abfangen der Nitril-Ylide sind aktivierte Dipolarophile erforderlich, da sonst intramolekulare Stabilisierungsreaktionen der Adduktbildung den Rang ablaufen. So liefert das im Abschnitt B beschriebene Δ^3 -Oxazolinon **17** selbst beim Erhitzen in Propiolsäure-methylester das Bis-enamin **18**. Mit dem wesentlich stärkeren Dipolarophil Tetracyanäthylen kann beim analogen Phenyl-Derivat **6** dagegen das Nitril-Ylid abgefangen werden. Die aus den 2-Trifluormethyl-2-alkyl- Δ^3 -oxazolinonen entstehenden 1.3-Dipole **11** ($\text{R}^2 = \text{CF}_3$) weisen eine deutlich größere Additionsbereitschaft auf, wohl infolge größerer Lebensdauer durch den ladungsstabilisierenden Effekt der CF_3 -Gruppe. Beispielsweise verläuft die Thermolyse von **1** in Propiolsäure-methylester ganz überwiegend unter Bildung der Addukte **12** und **13**:



B. Stabilisierung der Nitril-Ylide durch Umlagerung in 2-Aza-butadiene-(1.3)

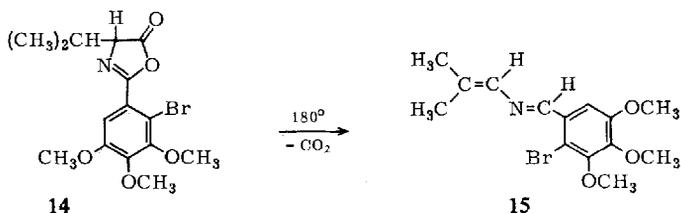
Die Bildung von Nitril-Yliden bei der Thermolyse von Oxazolinonen-(5) führt in Abwesenheit von Dipolarophilen zu interessanten Folgereaktionen.

Beim Versuch, das Oxazolinon **14** durch Vakuumdestillation zu reinigen, tritt bei einer Badtemperatur von 200° Zersetzung ein. Das Destillat besteht nach dem NMR-

⁶⁾ 6a) *R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer*, *Angew. Chem.* **76**, 185 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 135 (1965); 6b) *H. O. Bayer, H. Gotthardt und R. Huisgen*, *Chem. Ber.* **103**, 2356 (1970).

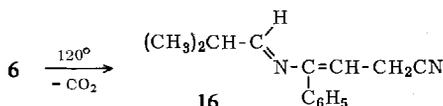
⁷⁾ Zusammenfassung: *R. Huisgen*, *Helv. chim. Acta* **50**, 2421 (1967). Zum Nachweis von Nitril-Yliden bei der Thermolyse von 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphosph(V)olen vgl. *K. Burger und J. Fehn*, *Angew. Chem.* **83**, 761 (1971).

Spektrum überwiegend aus dem Azabutadien **15**. Charakteristisch sind die verbreiterten Methylsingulets bei δ 1.81 und 2.06 und Einprotonen-Signale bei δ 6.75, 7.54 und 8.40 (in CDCl_3). Die Struktur der Verbindung wird durch die saure Hydrolyse zu Isobutyraldehyd und 2-Brom-3,4,5-trimethoxy-benzaldehyd bewiesen.

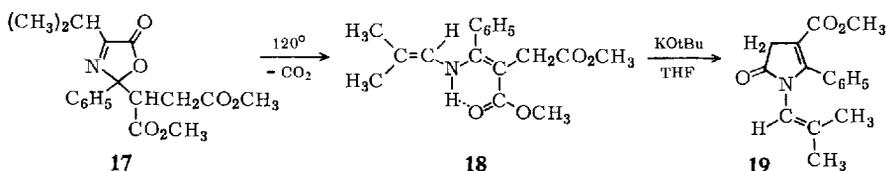


Bei einfachen 4-Alkyl-2-phenyl-oxazolinonen-(5) verläuft die Thermolyse komplexer⁸⁾. Auffällig ist das Auftreten tetrasubstituierter Imidazole⁹⁾ und Dihydro-pyrazine¹⁰⁾, deren Bildung auf die 1,3-dipolare Aktivität der mesoionischen Oxazolinon-Form bzw. Dimerisierung der Nitril-Ylide zurückgeführt werden kann.

Ähnlich wie **14** geht auch das Δ^3 -Oxazolinon **6** beim Erhitzen unter CO_2 -Entwicklung in ein Azabutadien **16** über. Die Thermolyse setzt bereits bei 120° ein und liefert nur ein Stereoisomeres, dessen Konfiguration unbestimmt ist.



Im Falle des Diesters **17**⁴⁾ isoliert man anstelle des Azabutadiens ein Bis-enamin **18**. Seine Stereochemie folgt aus der Lage des NH-Signals im NMR-Spektrum (in CCl_4) bei δ 11.17, wie sie für chelatisierte NH-Gruppen zu erwarten ist¹¹⁾. Bei der Hydrolyse



ergibt **18** Isobutyraldehyd und 3-Benzoyl-propionsäure. Mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran wird es zum *N*-Alkenyl-pyrrolon **19** cyclisiert.

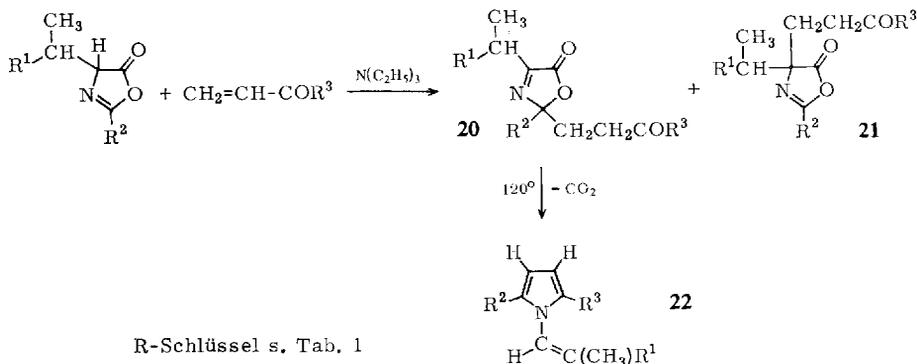
N-Alkenyl-pyrrole **22** können direkt aus Oxazolinonen hergestellt werden, wenn man zunächst basenkatalysiert Methylvinylketon oder Acrolein anlagert⁴⁾ und das Gemisch der 2- und 4-Addukte **20/21** thermolysiert. Bei 120° zerfallen nur die Δ^3 -Oxazolinone

⁸⁾ W. Steglich und P. Gruber, unveröffentlicht.

⁹⁾ W. Steglich und G. Höfle, Chem. Ber. **104**, 3644 (1971).

¹⁰⁾ Durch Luftoxydation entstehen leicht die entsprechenden Pyrazine. So isolierten H. Gotthardt, R. Huisgen und H. O. Bayer, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4340 (1970), bei der Thermolyse des 2,4-Diphenyl-oxazolinons-(5) in geringer Menge Tetraphenyl-pyrazin.

¹¹⁾ G. O. Dudek und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2691 (1962).



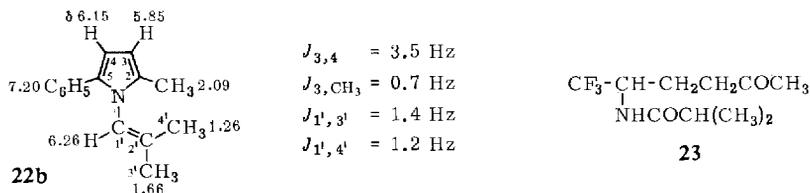
20 in **22**, während die Δ^2 -Oxazolinone **21** unverändert bleiben und durch Destillation leicht von den flüchtigeren Pyrrolen abzutrennen sind. Im Falle der Trifluormethyl-Verbindung **1** muß 25 Min. im Einschlußrohr auf 200–220° erhitzt werden. Neben 53% Pyrrol **22a** werden hier 36% des γ -Acylamino-ketons **23** isoliert. Die erhaltenen *N*-Alkenyl-pyrrole **22** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ihre Struktur folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten, von denen das NMR-Spektrum (in CCl_4)

Tab. 1. *N*-Alkenyl-pyrrole **22**

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	Ausb.	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
22a	CH ₃	CF ₃	CH ₃	53	56–58°/10	C ₁₀ H ₁₂ F ₃ N (203.2)	Ber. 59.11	5.96	6.89
22b	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	41 ^{a)}	86–88°/0.1	C ₁₅ H ₁₇ N (211.3)	Ber. 85.27	8.11	6.63
22c	CH ₃	C ₆ H ₅	H	17 ^{a)}	83–86°/0.2	C ₁₄ H ₁₅ N (197.3)	Ber. 85.24	7.66	7.10
22d	H	C ₆ H ₅	CH ₃	47 ^{a, b)}	82–84°/0.1	C ₁₄ H ₁₅ N (197.3)	Ber. 85.24	7.66	7.10
							Gef. 84.63	7.63	6.81
							Gef. 84.97	7.70	7.18

^{a)} Bezogen auf das Gemisch **20/21**.

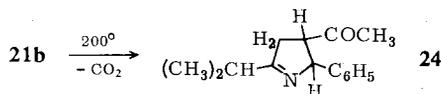
^{b)} Gemisch der *cis-trans*-Isomeren.



von **22b** näher aufgeführt sei. Auffällig ist die im Vergleich zu den *cis*- und *trans*-*N*-Propenyl-pyrrolidinen ($\delta_{\text{cis-CH}_3}$ 1.67, $\delta_{\text{trans-CH}_3}$ 1.62)¹²⁾ stark nach höherem Feld verschobene Lage eines Methylsignals (δ 1.26), die auf die Abschirmung der *cis*-Methylgruppe durch den aus der Doppelbindungsebene gedrehten heteroaromatischen Substituenten zurückzuführen ist. Versuche, den *N*-Alkenyl-Rest durch saure Hydrolyse zu entfernen, verliefen negativ.

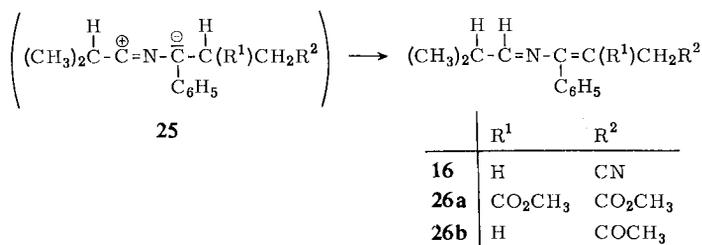
¹²⁾ J. Sauer und H. Prahl, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2863; Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).

Erhitzt man das Δ^2 -Oxazolinon **21b** auf 200° , so wird mit 79% Ausbeute das Δ^1 -Pyrrolin **24** isoliert. Seine Struktur wird durch die NMR-Daten (in CDCl_3) belegt.

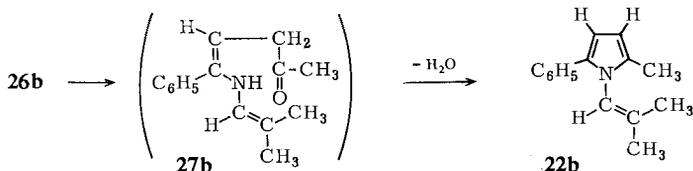


So spricht die chemische Verschiebung der Isopropyl-Methylprotonen (δ 1.19) für die angegebene Lage der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. Damit ist auch die geringe Breite des Aromaten-Multipletts im Einklang. Das 5-Proton wird vom 4-H zu einem 6.5 Hz-Dublett bei δ 5.25 aufgespalten, das durch geringe Homoallyl-Kopplungen verbreitert ist¹³).

Alle beobachteten Thermolyseprodukte können auf einfache Weise abgeleitet werden, wenn man eine Nitril-Ylid \rightarrow 2-Aza-butadien-Umlagerung (z. B. **25** \rightarrow **26**) zugrunde legt:



Das Azabutadien **16** ist isolierbar, während sich **26a** zum Bis-enamin **18** tautomerisiert. Treibende Kraft ist hierbei die Ausbildung des vinylogenen Urethan-Systems und einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Beim Keto-azabutadien **26b** vermittelt eine geringe Gleichgewichtskonzentration an Bis-enamin **27b** die Cycli-



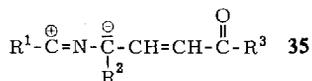
sierung zum *N*-Alkenyl-pyrrol **22b**. Im Falle der Trifluormethyl-Verbindung (CF_3 anstelle von C_6H_5) wird das entstehende Wasser vom Nitril-Ylid unter Bildung des Trifluoracetaminoketons **23** weggefangen.

Die Thermolyse des Δ^2 -Oxazolinons **21b** führt über das Nitril-Ylid **28** zum Azabutadien **29**, das infolge des endständigen Phenyl-Restes keine Möglichkeit zur Ausbildung der Bis-enamin-Form besitzt. Hier stabilisiert sich das System unter elektrophilem Angriff der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung auf die aktivierte Methylene-Gruppe zum Pyrrolin **24**:

¹³) Vgl. R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer; Chem. Ber. **103**, 2368 (1970). Die Kopplungskonstante erlaubt keinen sicheren Schluß auf die Konfiguration.

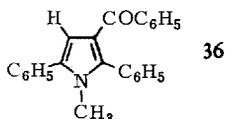
benzoyl-äthylen, so resultiert ein Gemisch aus 35% *trans*-**31** und 65% *trans*-2-Addukt **33**. Erwartungsgemäß spaltet **33** bereits ab 100°, **31** dagegen erst um 190° CO₂ ab, wobei die isomeren Benzoyl-pyrrole **34** bzw. **32** gebildet werden.

In Analogie zu den C-Acyl-nitril-Yliden³⁾ stabilisiert sich auch das aus **31** und **33** gebildete vinyloge System **35** — formal ein 1.3-, 1.5- oder 1.7-Dipol — unter 1.5-dipolarem Ringschluß¹⁵⁾ zum Pyrrol.



Die Bildung isomerer Pyrrole bei der Thermolyse von **31** und **33** schließt die Möglichkeit aus, daß sie über eine Retrosplattung mit anschließender 1.3-dipolarer Addition des Oxazolinons an Benzoyl-acetylen entstehen⁶⁾. Vielmehr ist bei der Umsetzung dieser Partner die nucleophile Addition zu **31** gegenüber der 1.3-dipolaren Reaktion zu **32/34** stark bevorzugt. Bei Raumtemperatur entstehen weniger als 5% Pyrrole, bei 135° maximal 25%.

Damit wird offenbar, daß die Reaktionsweise des Oxazolinons stark von der Art des eingesetzten aktivierten Acetylen-Derivats abhängt. Gegenüber Benzoyl-acetylen verhält es sich überwiegend als Nucleophil, gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester dagegen als 1.3-Dipol⁶⁾. Wie ein cursorischer Versuch zeigt, liefert Benzoyl-acetylen mit dem mesoionischen *N*-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-olat glatt das Pyrrol-Derivat **36**¹⁶⁾.



Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Infracord von Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 aufgenommen; Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm). Die relativen Intensitäten sind in eckigen Klammern beigelegt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

2-Trifluormethyl-4-isopropyl-2-[3-oxo-butyl]-A³-oxazolinon-(5) (**1**): 16.50 g (84.5 mMol) 2-Trifluormethyl-4-isopropyl-A³-oxazolinon-(5)¹⁷⁾ wurden in 100 ccm Methylenchlorid bei 0° mit 3.03 g (30 mMol) Triäthylamin versetzt. In 30 Min. tropfte man unter Rühren 6.50 g (92 mMol) Methylvinylketon zu und ließ noch 2 Stdn. bei 0° stehen. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man den Rückstand mit 50 ccm Methylenchlorid auf, wusch kurz mit eiskalter 0.1 *n* HCl, trocknete und engte i. Vak. ein: 21.20 g (95%) blaßgelbes Öl, NMR-spektroskopisch rein. Destillation (Sdp._{0.2} 74°) ergab 19.60 g (84%) **1**.

IR (Film): 1810 (sst), 1720 (sst), 1640/cm (st).

NMR (CDCl₃): δ 1.30, 1.33 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.12 (s) [3]; 2.44 (breites s) [4]; 3.06 (septett) [1].

C₁₁H₁₄F₃NO₃ (265.2) Ber. C 49.81 H 5.33 N 5.29 Gef. C 49.81 H 5.31 N 5.47

¹⁵⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).

¹⁶⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer, Chem. Ber. **103**, 2611 (1970).

¹⁷⁾ F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, Liebigs Ann. Chem. **658**, 128 (1962).

2-Trifluormethyl-5-isopropyl-2-[3-oxo-butyl]-2H-pyrrol-dicarbon säure-(3.4)-dimethylester (2): 5.17 g (19.5 mMol) **1** und 3.00 g (21.1 mMol) *Acetylendicarbon säure-dimethylester* wurden 20 Min. auf 205–210° (Bad) erhitzt. Destillation lieferte nach wenigen Tropfen Vorlauf (ADME) bei 110–114°/0.01 Torr 5.80 g (82%) **2**. Zur Reinigung fraktioniert destilliert, Ausb. 3.90 g (55%), Sdp_{0.01} 112°.

IR (Film): 1730 (sst), 1625/cm (m).

NMR (CDCl₃): δ 1.22, 1.27 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 1.80–2.28 (m) [2]; 2.05 (s) [3]; 2.33–2.78 (m) [2]; 3.18 (septett) [1]; 3.84 (s) [3]; 3.88 (s) [3].

C₁₆H₂₀F₃NO₅ (363.3) Ber. C 52.89 H 5.55 N 3.85 Gef. C 52.55 H 5.75 N 3.70

2-Trifluormethyl-5-isopropyl-pyrrol-dicarbon säure-(3.4)-dimethylester (3): 1.00 g rohes **2** wurden an einer *Aluminiumoxid*-Säule (basisch, Akt.-St. 1) chromatographiert (Eluent: CCl₄/Methylenchlorid 50 : 50). Nach Einengen des Eluats fielen 0.48 g (60%) **3** aus, Schmp. 82–83°.

IR (KBr): 3240 (st), 1715 (sst), 1545/cm (st).

NMR (CDCl₃): δ 1.27 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.72 (septett) [1]; 3.78 (s) [3]; 3.87 (s) [3]; 9.19 (breites s) [1].

C₁₂H₁₄F₃NO₄ (293.2) Ber. C 49.11 H 4.81 N 4.78 Gef. C 49.18 H 4.94 N 4.98

3 entsteht auch beim Erwärmen von **2** mit *tert. Aminen*. Bei der Destillation schied sich *Methylvinylketon* in der Kühlfalle ab.

2-Isopropyl-pyrrol-tricarbon säure-(3.4.5)-dimethylester-(3.4) (4): 0.48 g (1.64 mMol) **3** wurden 15 Stdn. mit 25 ccm 4 *n* NaOH unter Rückfluß gekocht. Die nach Ansäuern über die Ätherphase isolierte *Monocarbon säure* kristallisierte man aus CCl₄ um: Ausb. 0.18 g (41%), Schmp. 138°.

IR (KBr): 3290 (m), 1720 (sst), 1510/cm (st).

C₁₂H₁₅NO₆ (269.3) Ber. C 53.53 H 5.62 N 5.20 Gef. C 53.61 H 5.45 N 5.53

2-Trifluormethyl-5-isopropyl-2-[3-oxo-butyl]-4-cyan-Δ⁴-pyrrolin (5): 4.80 g (18.1 mMol) **1** und 10.00 g (0.19 Mol) *Acrylnitril* wurden im Einschlußrohr 75 Min. auf 205–215° erhitzt. Zur Abtrennung der unlöslichen Polymeren wurde mit Methylenchlorid ausgezogen, i. Vak. eingedampft und aus Chloroform umgelöst; Ausb. 1.25 g (25%), Schmp. 141–142°.

IR (KBr): 3290, 2190, 1720, 1590, 1490/cm (alle sst).

NMR (CDCl₃): δ 1.17, 1.20 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 1.68–2.30 (m) [2]; 2.19 (s) [3]; 2.40–3.20 (m) [5]; 4.95 (breites s, tauscht mit D₂O aus) [1].

C₁₃H₁₇F₃N₂O (274.3) Ber. C 56.93 H 6.25 N 10.21 Gef. C 57.05 H 6.36 N 10.13

2-[2-Cyan-äthyl]-4-isopropyl-2-phenyl-Δ³-oxazolion-(5) (6): Zu 6.23 g (31.9 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolion-(5)* und 3.18 g (60 mMol) *Acrylnitril* in 30 ccm Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei 0° in etwa 30 Min. 1.61 g (16.0 mMol) mit 10 ccm Methylenchlorid verdünntes *Triäthylamin*. Nach 3 Stdn. bei 0° wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und kurz mit eisgekühlter 0.1 *n* HCl gewaschen. Trocknen und Eindampfen i. Vak. lieferte 7.95 g (97%) analysenreines Öl.

IR (Film): 2250 (sw), 1780 (sst), 1650/cm (st).

NMR (CCl₄): δ 1.25, 1.32 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.32 (m) [4]; 2.99 (septett) [1]; 7.42 (m) [5].

C₁₅H₁₆N₂O₂ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.26 H 6.55 N 10.72

5-[2-Cyan-äthyl]-2-isopropyl-5-phenyl-3.3.4.4-tetracyan-Δ¹-pyrrolin (7): 2.30 g (9 mMol) **6** und 1.40 g (10.9 mMol) *Tetracyanäthyl*en entwickelten beim Erhitzen in 30 ccm trockenem

Xylol auf 135° (Bad) nach 35 Min. die berechnete Menge CO₂. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit CCl₄ und Chloroform und saugte nach eintägigem Stehenlassen im Kühlschrank ab: 2.50 g (81 %) blaßgelbe Kristalle, aus Chloroform Schmp. 201°.

IR (KBr): 2260 (m), 1675/cm (sst).

C₂₀H₁₆N₆ (340.4) Ber. C 70.57 H 4.74 N 24.69 Gef. C 70.54 H 5.10 N 24.92

4-*p*-Tolylmercapto-4-isopropyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) (**8**): Zu 8.00 g (39.4 mMol) 4-Isopropyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) und 4.04 g (40 mMol) Triäthylamin in 100 ccm Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei -20° in 30 Min. 6.25 g (39.4 mMol) *p*-Tolylsulfenylchlorid, verdünnt mit 30 ccm Methylenchlorid. Es wurde noch 2 Stdn. bei -20° gerührt, mit eisgekühlter 0.1*n* HCl gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 11.80 g (92 %), farbloses, NMR-spektroskopisch reines Öl, das nach Anreiben mit CCl₄ kristallisierte, Schmp. 56–57°.

IR (KBr): 1810 (st), 1630/cm (st).

NMR (CDCl₃): δ 1.02, 1.19 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.14 (s) [3]; 2.50 (septett) [1]; 6.90 (d, verbreitert, $J = 8$ Hz) [2]; 7.38 (m) [5]; 7.80 (m) [2].

C₁₉H₁₉NO₂S (325.4) Ber. C 70.12 H 5.88 N 4.31 Gef. C 69.83 H 5.78 N 4.15

2-Isopropyl-5-phenyl-pyrrol-dicarbon säure-(3,4)-dimethylester (**10**): 5.90 g (18.15 mMol) **8** und 11.00 g (76.5 mMol) Fumarsäure-dimethylester wurden 3 Stdn. bei 165° (Bad) unter Rühren thermolysiert. Man destillierte überschüssiges Dipolarophil unter 11 Torr ab, nahm in CCl₄ auf, entfärbte mit Aktivkohle durch 10 Min. Rückflußkochen und filtrierte. Über Nacht schied sich in der Tiefkühltruhe 1.40 g (26%) **10** ab, Schmp. 130–131°. Die Verbindung erwies sich als identisch mit der aus 4-Isopropyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) und ADME analog Lit.⁶⁾ hergestellten Verbindung.

C₁₇H₁₉NO₄ (301.5) Ber. C 67.77 H 6.34 N 4.65 Gef. C 67.60 H 6.51 N 4.88

2-Trifluormethyl-5-isopropyl-2-[3-oxo-butyl]-2H-pyrrol-carbonsäure-(3 und 4)-methylester (**12** und **13**): 5.10 g (19.2 mMol) **1** und 7.60 g (90.5 mMol) Propiolsäure-methylester wurden im Einschlußrohr 1 Sde. auf 205–210° erhitzt. Die Destillation des gelben Öles lieferte neben Propiolsäure-methylester und 2.00 g **1** bei 95–105°/0.2 Torr 3.00 g (51%) **12/13**. Es wurde zur Reinigung fraktioniert destilliert: 2.10 g (36%), Sdp._{0.2} 98°. Nach dem NMR-Spektrum betrug das Isomerenverhältnis **12/13** 60 : 40¹⁸⁾.

NMR (CDCl₃): δ 1.23, 1.26 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 1.78–2.78 (m) [4]; **13**: 2.01, **12**: 2.03 (jeweils s) [3]; **13**: 2.92, **12**: 3.40 (jeweils septett) [1]; **13**: 3.80, **12**: 3.83 (jeweils s) [3]; **13**: 7.27, **12**: 7.82 (jeweils s) [1].

C₁₄H₁₈F₃NO₃ (305.3) Ber. C 55.07 H 5.94 N 4.59 Gef. C 54.73 H 6.28 N 4.81

N-[2-Brom-3,4,5-trimethoxy-benzyliden]-2-methyl-propenylamin (**15**)

a) *N*-[2-Brom-3,4,5-trimethoxy-benzoyl]-DL-valin wurde wie üblich¹⁹⁾ aus dem entsprechenden Säurechlorid²⁰⁾ und DL-Valin mit 88% Ausb. dargestellt. Schmp. 97° (aus 70proz. Äthanol).

C₁₅H₂₀BrNO₆·H₂O (408.3) Ber. C 44.12 H 5.39 N 3.43 Gef. C 43.93 H 5.36 N 3.55

¹⁸⁾ Das ursprünglich vorhandene Isomerenverhältnis kann nicht angegeben werden, da nach dem NMR-Spektrum im Rohprodukt etwa 15% Pyrrol-Derivate vorliegen, die durch Abspaltung von Methylvinylketon aus **12/13** und anschließende Addition von Propiolsäure-methylester an das Pyrrol-NH^{6 b)} entstanden sind.

¹⁹⁾ J. P. Greenstein und N. Winitz, Chemistry of the Amino Acids, S. 1267, J. Wiley and Sons, New York 1961.

²⁰⁾ Aus 2-Brom-3,4,5-trimethoxy-benzoesäure [W. Mayer und R. Fikentscher, Chem. Ber. **89**, 511 (1956)] und SOCl₂; Ausb. 94%, Schmp. 88° (aus CCl₄).

b) 36.00 g (88.5 mMol) *N*-[2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-DL-valin und 50.00 g (0.49 Mol) Acetanhydrid wurden 20 Min. auf 100–110° (Bad) erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. blieb NMR-reines 4-Isopropyl-2-[2-brom-3.4.5-trimethoxy-phenyl]- Δ^2 -oxazolinon-(5) (**14**) zurück. Bei der Destillation trat Zersetzung ein, und zwischen 170–185°/0.05 Torr (Ölbad 200°) gingen 24.00 g eines blaßgelben Öles in 2 Fraktionen über. Die erste, 5.00 g (17.5%), war NMR-reines **15**; nach Anreiben mit Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 60°. Die zweite Fraktion, 19.00 g, bestand nach dem NMR-Spektrum zu etwa 55% aus **15**, neben weiteren, noch nicht charakterisierten Verbindungen.

IR (KBr): 1640 (m), 1550/cm (m).

NMR (CDCl₃): δ 1.81, 2.06 (jeweils verbreiterte s) [6]; 3.89 (breites s) [9]; 6.75 (breites s) [1]; 7.54 (s) [1]; 8.40 (s) [1].

C₁₄H₁₈BrNO₃ (328.2) Ber. C 51.23 H 5.52 N 4.26 Gef. C 50.93 H 5.44 N 3.92

Hydrolyse von **15**: 2.00 g (6.1 mMol) **15** wurden in einer Destillationsapparatur mit 50 ccm 1 *n* HCl erwärmt. Bei 65° gingen 0.30 g (68%) Isobutyraldehyd über, nach IR und NMR identifiziert. Nach Steigerung der Temperatur kristallisierten aus dem Wasserdampfdestillat 0.25 g (11%) 2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzaldehyd, Schmp. 67°.

C₁₀H₁₁BrO₄ (275.1) Ber. C 43.70 H 4.04 Gef. C 45.12 H 4.12

4-Isobutylidenamino-4-phenyl-vinyllessigsäure-nitril (**16**): 11.00 g (43 mMol) **6** wurden mit 0.30 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat vermischt und destilliert. Nach Beendigung der starken CO₂-Entwicklung gingen bei 123–127°/0.02 Torr (170° Bad) 7.80 g (85.5%) eines farblosen Öles über.

IR (Film): 2230 (m), 1640 (st), 1605/cm (st).

NMR (CCl₄): 1.15 (d, *J* = 7 Hz) [6]; 2.69 (septett \times d, *J*₁ = 7 Hz, *J*₂ = 3.8 Hz) [1]; 3.03 (d, *J* = 7 Hz) [2]; 5.27 (t, *J* = 7 Hz) [1]; 7.22–7.35 (m) [5]; 7.57 (d, *J* = 3.8 Hz) [1].

C₁₄H₁₆N₂ (212.3) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20 Gef. C 78.69 H 7.66 N 13.21

Beim Versuch, **16** zu redestillieren, trat weitgehende Verharzung ein. Nach 4wöchiger Aufbewahrung in der Tiefkühltruhe hatte sich **16** vollständig in ein 2:1-Gemisch der *cis-trans*-isomeren 4-[(2-Methyl-propenyl)-imino]-4-phenyl-butyrionitrile (**30**) umgelagert.

NMR (CCl₄): **a**: δ 1.70, 1.98 (jeweils verbreiterte s) [6]²¹⁾; **b**: 1.91, 2.05 (jeweils verbreiterte s) [6]; 2.78 (Zentrum eines A₂B₂-Multipletts) [8]; **a** 6.45 (breites s) [1]; **b**: 6.90 (breites s) [1]; 7.02–7.50 (m) [8]; **b**: 7.9 (m) [2].

C₁₄H₁₆N₂ (212.3) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20 Gef. C 78.89 H 7.47 N 12.82

2-[1.2-Bis-methoxycarbonyl-äthyl]-4-isopropyl-2-phenyl- Δ^3 -oxazolinon-(5) (**17**): Zu 5.00 g (24.8 mMol) 4-Isopropyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) und 3.96 g (27.5 mMol) Fumarsäure-dimethylester in 40 ccm Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. in 30 Min. 2.52 g (25 mMol) mit 10 ccm Methylenchlorid verdünntes Triäthylamin. Nach Stehenlassen über Nacht wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus CCl₄/Petroläther 7.80 g (91%), Schmp. 68–71°.

IR (KBr): 1775 (st), 1730 (st), 1640/cm (m).

NMR (CDCl₃): δ 1.28, 1.32 (jeweils d, *J* = 7 Hz) [6]; AB-Teil eines ABX-Systems: dd, *J*₁ = 17 Hz, *J*₂ = 4.5 Hz, zentriert bei 2.40 [1], dd, *J*₁ = 17 Hz, *J*₂ = 10.5 Hz, zentriert bei 2.97 [1], X-Teil: dd, *J*₁ = 10.5 Hz, *J*₂ = 4.5 Hz, zentriert bei 3.77 [1]; 3.03 (septett) [1]; 3.60, 3.63 (jeweils s) [6]; 7.53 (m) [5].

C₁₈H₂₁NO₆ (347.4) Ber. C 62.24 H 6.10 N 4.04 Gef. C 62.41 H 6.20 N 3.96

²¹⁾ Intensitätsangaben beziehen sich auf ein 1:1-Gemisch von **a** und **b**. In Wirklichkeit liegen **a/b** im Verhältnis 2:1 vor.

4-[(2-Methyl-propenyl)-amino]-4-phenyl-3-methoxycarbonyl-vinyllessigsäure-methylester (**18**): 7.80 g (22.4 mMol) **17** wurden 15 Min. auf 140° erhitzt, wobei heftige CO₂-Entwicklung eintrat. Aus Essigester/Petroläther 5.20 g (77%), farblose Kristalle vom Schmp. 80–81°. Die Verbindung entsteht in hoher Ausbeute auch bei der Destillation von **17**, Sdp._{0,3} 159–161°.

IR (KBr): 3210 (m), 1730 (st), 1650 (st), 1610 (st), 1580/cm (st).

NMR (CCl₄): δ 1.50, 1.73 (jeweils verbreiterte s) [6]; 2.78 (s) [2]; 3.52 (s) [3]; 3.67 (s) [3]; 5.40 (verbreitertes d, *J* = 11 Hz) [1]; 7.07–7.53 (m) [5]; 11.17 (verbreitertes d, *J* = 11 Hz) [1].

C₁₇H₂₁NO₄ (303.4) Ber. C 67.39 H 6.99 N 4.62 Gef. C 67.22 H 7.03 N 4.80

Nach Erhitzen von **17** mit überschüssigem *Propionsäure-methylester* (30 Min., 120°) zeigte das NMR-Spektrum des Rohprodukts nach Abdestillieren des Dipolarophils nur die Signale von **18**.

Hydrolyse von 18: Beim Erwärmen von 2.00 g **18** mit 30 ccm 4*n* HCl gingen 0.30 g *Isobutyraldehyd* (63%) über. Man kochte noch 1 Stde. unter Rückfluß, extrahierte mit Methylenchlorid, trocknete und dampfte i. Vak. ein. Ausb. 0.60 g (51%) *3-Benzoyl-propionsäure*, identisch mit authent. Probe.

1-[(2-Methyl-propenyl)-2-phenyl-3-methoxycarbonyl-Δ²-pyrrolinon-(5) (**19**): 1.80 g (5.94 mMol) **18** und 0.65 g (6.75 mMol) *Kalium-tert.-butylat* wurden in 25 ccm N₂-gesättigtem Tetrahydrofuran 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man dampfte i. Vak. ein, gab 20 ccm Wasser hinzu und säuerte mit 0.1*n* HCl schwach an. Das über die Ätherphase gewonnene **19** ergab nach Umlösen aus Methanol/Wasser 0.85 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 84–86°.

IR (KBr): 1730 (st), 1690 (st), 1620 (m), 1590/cm (m).

NMR (CDCl₃): δ 1.53 (d, *J* = 1.2 Hz) [3]; 1.63 (d, *J* = 1.4 Hz) [3]; 3.52 (s) [2]; 3.58 (s) [3]; 5.43 (m) [1]; 7.38 (m) [5].

C₁₆H₁₇NO₃ (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.17 Gef. C 70.45 H 6.59 N 5.29

2-Methyl-5-trifluormethyl-1-[(2-methyl-propenyl)-pyrrol (**22a**) (s. Tab. 1): 6.90 g (26.1 mMol) **1** wurden im Einschlußrohr 25 Min. bei 200–220° thermolysiert. Destillation der dunklen Flüssigkeit bei 50–60°/10 Torr lieferte 3.00 g (57%) **22a**. Nach Redestillation 2.80 g (53%), leicht bewegliches farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 56–58°.

IR (Film): 1560 (sw); 1490 (m), 1415/cm (st).

NMR (CCl₄): δ 1.46 (d, *J* = 1.2 Hz) [3]; 1.86 (d, *J* = 1.4 Hz) [3]; 2.06 (d, *J* = 0.6 Hz) [3]; 5.83 (d × q, *J*₁ = 3.4 Hz, *J*₂ = 0.6 Hz) [1]; 6.21 (breites s) [1]; 6.43 (d × q, *J*₁ = 3.4 Hz, *J*₂ = 0.8 Hz) [1].

6.6.6-Trifluor-5-isobutyrylamino-hexanon-(2) (**23**): Setzt man nach Abtrennung von **22a** die Destillation fort, so gingen beim voranstehenden Versuch bei 120–145°/0.2 Torr 2.45 g eines blaßroten Öles über. Aus Äther 2.25 g (36%), Schmp. 94°.

IR (KBr): 3270 (m), 1710 (st), 1650 (sst), 1620 (sw), 1540/cm (st).

NMR (CDCl₃): δ 1.15 (d, *J* = 7 Hz) [6]; 1.75–2.83 (m) [5]; 2.17 (s) [3]; 4.30–4.90 (m) [1]; 6.73 (breites d, *J* = 9.5 Hz) [1].

C₁₀H₁₆F₃NO₂ (239.2) Ber. C 50.21 H 6.74 N 5.85 Gef. C 50.23 H 6.84 N 5.83

2-Methyl-1-[(2-methyl-propenyl)-5-phenyl-pyrrol (**22b**) (s. Tab. 1)

a) Zu 10.15 g (50 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* und 3.50 g (50 mMol) *Methylvinylketon* tropfte man unter Rühren bei 0° in 30 Min. 2.53 g (25 mMol) mit 10 ccm Methylenchlorid verdünntes *Triäthylamin*. Es wurde 5 Stdn. bei 0° belassen und wie üblich

aufgearbeitet. Ausb. 12.90 g (94.5%), schwachgelbes Öl, das nach dem NMR-Spektrum aus 52% *4-Isopropyl-2-[3-oxo-butyl]-2-phenyl-Δ³-oxazolinon-(5)* (**20b**) und 48% *4-Isopropyl-4-[3-oxo-butyl]-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* (**21b**) bestand.

IR (Film): 1815 (st, **21b**), 1780 (st, **20b**), 1720 (st), 1650/cm (st).

NMR (CCl₄): **20b**: δ 1.25, 1.31 (jeweils d, *J* = 7 Hz) [6]; 2.02 (s) [3]; 2.32 (breites s) [4]; 2.98 (septett) [1]; 7.42 (m) [5]; **21b**: δ 0.93, 1.05 (jeweils d, *J* = 7 Hz) [6]; 2.02 (s) [3]; 2.10 bis 2.57 (m) [5]; 7.21–7.61 (m) [3]; 7.93–8.16 (m) [2].

b) 12.90 g des Isomerengemisches lieferten bei der Destillation (105–115°/0.3 Torr) unter CO₂-Verlust 4.70 g (47%) **22b**. Es wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung von Säurespuren kurz mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Nach Trocknen, Eindampfen und erneuter Destillation Ausb. 4.10 g (41%), farbloses Öl vom Sdp._{0.1} 86–88°.

IR (Film): 1648 (sw), 1600 (st), 1510 (st), 1470 (sw), 1440/cm (st).

4-Isopropyl-4-[3-oxo-butyl]-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5) (**21b**): Steigerte man beim vorhergehenden Versuch die Ölbadtemp., so gingen bei 135–150°/0.3 Torr 4.70 g (36%) **21b** über. Das gelbe, zähe Öl wurde redestilliert (Sdp._{0.01} 134–136°), zur Beseitigung von **24** in Methylenchlorid aufgenommen und kurz mit wenig eisgekühlter 0.1*n* HCl gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen i. Vak. Ausb. 3.80 g (29%), farbloses Öl.

IR (Film): 1815 (st), 1730 (st), 1650/cm (st).

C₁₆H₁₉NO₃ (273.3) Ber. C 70.40 H 7.02 N 5.13 Gef. C 70.31 H 7.15 N 5.36

1-[2-Methyl-propenyl]-2-phenyl-pyrrol (**22c**) (s. Tab. 1): Das durch Umsetzung von 15.00 g (74 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* und 3.14 g (74 mMol) *Acrolein* analog dem Beispiel mit Methylvinylketon erhaltene Isomerengemisch von 75% **20c** und 25% **21c** ergab bei der Destillation 2.50 g (17%) **22c**, Sdp._{0.2} 83–86°. Dabei trat starke Verharzung ein.

IR (Film): 1590 (st), 1520 (st), 1450/cm (st).

NMR (CDCl₃): δ 1.58 (d, *J* = 1.2 Hz) [3]; 1.70 (d, *J* = 1.4 Hz) [3]; 6.02–6.35 (m) [3]; 6.55 (d × d, *J*₁ = 3 Hz, *J*₂ = 1.8 Hz) [1]; 7.00–7.47 (m) [5].

cis-trans-2-Methyl-1-propenyl-5-phenyl-pyrrol (**22d**) (s. Tab. 1): Die Addition von 7.56 g (40 mMol) *4-Äthyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* an 2.31 g (40 mMol) *Methylvinylketon* lieferte 10.00 g (96%) eines NMR-spektroskopisch reinen Isomerengemisches aus 55% **20d** und 45% **21d**. Bei der Destillation (90–100°/0.3 Torr) entstanden 4.10 g (52%) **22d**, das wie **22b** gereinigt wurde. Ausb. 3.70 g (47%), Sdp._{0.1} 82–84°. Nach dem NMR-Spektrum liegt ein Gemisch der *cis-trans*-Isomeren (1:1) vor.

IR (Film): 1660 (sw), 1590 (st), 1505 (st), 1470/cm (sw).

Setzte man die Destillation fort, so gingen bei 129–131°/0.2 Torr 2.40 g (23%) *4-Äthyl-4-[3-oxo-butyl]-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* (**21d**) über, farbloses Öl.

C₁₅H₁₇NO₃ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.41 Gef. C 69.90 H 6.79 N 5.78

2-Isopropyl-5-phenyl-4-acetyl-Δ¹-pyrrolin (**24**): 6.00 g **21b** wurden unter Rühren 1 Stde. auf 225° (Bad) erhitzt. Man nahm in Essigester auf und extrahierte **24** durch 3maliges Ausschütteln mit 1*n* HCl. Nach Alkalisieren wurde 3mal mit Essigester extrahiert, getrocknet und eingedampft (4.00 g, 79%). Nach Destillation 3.20 g (63.5%) farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 102°. Das NMR-Spektrum zeigte noch <10% einer nicht charakterisierten Verbindung.

IR (Film): 1710 (st), 1630 (st), 1605/cm (sw).

NMR (CDCl₃): δ 1.19 (d, *J* = 7 Hz) [6]; 2.05 (s) [3]; 2.53–3.36 (m) [3]; 2.67 (septett) [1]; 5.25 (verbreitertes d, *J* = 6.5 Hz) [1]; 7.25–7.50 (m) [5].

C₁₅H₁₉NO (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.27 H 8.63 N 6.16

2-Isopropyl-5-phenyl-4-benzoyl-pyrrol (32)

a) Aus 15.00 g (73.8 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)*, 9.65 g (74.2 mMol) *Benzoyl-acetylen* und 1.88 g (18.6 mMol) *Triäthylamin* wurden nach der bei **1** angegebenen Vorschrift nach 30 Min. bei -20° 23.70 g (96%) eines NMR-spektroskopisch reinen Öls isoliert, das mit CCl_4 kristallisierte: 22.10 g (90%) *cis-4-Isopropyl-4-[2-benzoyl-vinyl]-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5) (31)*, Schmp. $64-65.5^{\circ}$.

IR (KBr): 1815 (sst), 1660/cm (sst).

NMR (CDCl_3): δ 0.90, 1.07 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.29 (septett) [1]; 6.11 (d, $J = 12$ Hz) [1]; 6.59 (d, $J = 12$ Hz) [1]; 7.08–7.43 (m) [6]; 7.43–7.85 (m) [4].

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (333.4) Ber. C 75.66 H 5.74 N 4.20 Gef. C 75.30 H 5.76 N 4.12

Die *cis-Verbindung* lagert sich beim Erwärmen (1 Stde., 120°) in das *trans-Isomere* vom Schmp. 89.5° (Petroläther) um, Ausb. 75%.

IR (KBr): 1815 (st), 1665 (st, sh), 1650 (st), 1620/cm (st).

NMR (CDCl_3): δ 0.99, 1.12 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.40 (septett) [1]; 7.07 (d, $J = 15.5$ Hz) [1]; 7.32 (d, $J = 15.5$ Hz) [1]; 7.40–7.67 (m) [6]; 7.83–8.22 (m) [4].

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (333.4) Ber. C 75.66 H 5.74 N 4.20 Gef. C 75.64 H 5.77 N 4.20

b) 0.50 g (1.5 mMol) *cis-31* wurden durch vorsichtiges Erhitzen mit einem Bunsenbrenner bei 0.2 Torr in ein stehendes Rohr destilliert. Das gelbe Öl kristallisierte beim Anreiben in CCl_4 : 0.31 g (72%) **32**, Schmp. $139-141^{\circ}$.

IR (KBr): 3220 (st), 1625 (st, sh), 1595 (sst, sehr breit), 1565/cm (m).

NMR (CDCl_3): δ 1.20 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.85 (septett) [1]; 6.23 (dd, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz) [1]; 6.86–7.40 (m) [8]; 7.52–7.75 (m) [2]; 9.00 (breites s) [1].

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.85 Gef. C 82.63 H 6.85 N 5.17

2-Isopropyl-5-phenyl-3-benzoyl-pyrrol (34)

a) Zu 3.57 g (17.6 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* und 2.93 g (17.6 mMol) *1-Chlor-2-benzoyl-äthylen* in 30 ccm Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei 0° in 1 Stde. 1.82 g (18 mMol) mit 10 ccm Methylenchlorid verdünntes *Triäthylamin*. Nach 4 Stdn. Rühren bei 0° wurde mit 0.1 *n* HCl gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Reaktionsgemisch bestand nach dem NMR-Spektrum aus 35% *trans-31* und 65% *trans-4-Isopropyl-2-[2-benzoyl-vinyl]-2-phenyl-Δ³-oxazolinon-(5) (33)*.

NMR (CDCl_3) **33**: δ 1.30, 1.33 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.07 (septett) [1]; 7.25 (t, $J = 18.5$ Hz) [2]; 7.17–7.68 (m) [8]; 7.77–8.02 (m) [2].

b) Das Isomerengemisch wurde 10 Min. auf 120° erhitzt und zur Abtrennung des unveränderten **31** 4 Stdn. mit 50 ccm 1 *n* NaOH bei Raumtemp. gerührt. Extraktion mit Essigester, Trocknen und Eindampfen ergab 1.10 g (22%) **34**. Aus Methanol/Wasser und Essigester/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. $164-165^{\circ}$.

IR (KBr): 3215 (st), 1620 (st, sh), 1590 (sst), 1555/cm (m).

NMR (CDCl_3): δ 1.35 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.87 (septett) [1]; 6.65 (d, $J = 2.7$ Hz, mit D_2O /Trifluoressigsäure scharfes s) [1]; 7.13–7.60 (m) [8]; 7.73–7.95 (m) [2]; 9.47 (breites s) [1].

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.85 Gef. C 82.79 H 6.83 N 4.67

NMR-Versuche zur Reaktion von 4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5) mit aktivierten Dreifachbindungen

a) 0.254 g (1.25 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* und 0.325 g (2.5 mMol) *Benzoyl-acetylen* wurden in 3 ccm Methylenchlorid bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem NMR-Spektrum waren entstanden: (nach 19 Tagen) $>80\%$ *cis/trans-31*, $<5\%$ **32** und 15% unumgesetztes Oxazolinon; (nach 30 Tagen): $>95\%$ *cis/trans-31* (20 : 80), $<5\%$ **32**.

b) 2.03 g (10 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* und 1.43 g (11 mMol) *Benzoyl-acetylen* lieferten nach 15 Min. bei 135° (Bad) nach dem NMR-Spektrum >43% *cis/trans-31*, 17% **32**, <5% **34** und 35% Oxazolinon. Nach 10 Min. bei 150° (Bad) entstanden >65% *cis/trans-31*, ≤25% **32**, <5% **34** und <5% Oxazolinon.

c) 0.254 g (1.25 mMol) *4-Isopropyl-2-phenyl-Δ²-oxazolinon-(5)* wurden mit 0.57 g (4 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* 3 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Eindampfen zeigte das Produkt das NMR-Spektrum von reinem **10**.

NMR-Versuch zur Umsetzung von 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat mit Benzoyl-acetylen: 0.578 g (2.23 mMol) *N-Methyl-N-benzoyl-phenylglycin*¹⁶⁾ und 0.338 g (2.6 mMol) *Benzoyl-acetylen* wurden in 4 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf 120° (Bad) erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe zeigte das NMR-Spektrum (CDCl₃) die typischen Signale des *1-Methyl-2,5-diphenyl-3-benzoyl-pyrrols (36)*: δ 3.38 (s) [3]; 6.68 (s) [1]; 7.08 bis 7.58 (m) [13]; 7.67–7.88 (m) [2].

[318/71]