

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXVI¹⁾

Reaktion von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit *N*-Alkenylpyrrolidonen unter CO-Einschiebung über ein Keten zu Cyclobutanonen und Enaminoketon-Analogen

Bernhard Dorrer und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 21. März 1974

Die Reaktion von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon (**2**) und 1-(1-Propenyl)-2-pyrrolidon (**7**) unter 150 at Kohlenmonoxid führt zu Enaminoketon-Analogen (**4**, **11**). Im Fall von **7** und des 1-(2,2-Dimethylvinyl)-2-pyrrolidons (**8**) lassen sich auch Cyclobutanonderivate (**9**, **10**) isolieren. Als Mechanismus wird eine Reaktion des Carbenliganden mit Kohlenmonoxid zum Methoxyphenylketen angenommen, gefolgt von einer 2 + 2-Addition an die genannten Vinylpyrrolidone. Bei den weniger hoch methylsubstituierten Verbindungen öffnen die Ringketone zu den Enaminoketon-Analogen.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXVI¹⁾

Reaction of Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) with *N*-Alkenylpyrrolidones to Cyclobutanones and Enamino-ketone Analoga via CO-Insertion and a Ketene

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (**1**) reacts with 1-vinyl-2-pyrrolidone (**2**) and 1-(1-propenyl)-2-pyrrolidone (**7**) under 150 atm of carbon monoxide to form enamino-ketone analogs (**4**, **11**). In the case of **7** and 1-(2,2-dimethylvinyl)-2-pyrrolidone (**8**) cyclobutanone derivatives (**9**, **10**) can be isolated also. As mechanism a reaction between the carbene ligand and carbon monoxide to yield methoxyphenylketene is assumed, followed by a 2 + 2-addition to the above-mentioned vinylpyrrolidones. In the case of the lower methyl substituted compounds the ring-ketones open to the enamino-ketone analogs.

Die 1-Alkenyl-2-pyrrolidone **2**, **7** und **8** sind uns bereits früher durch ihre große Reaktionsbereitschaft mit Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) aufgefallen²⁾. Wir hatten damals versucht, den Liganden „C(OCH₃)(C₆H₅)“ an die Doppelbindung von **2**, **7** und **8** zu addieren und damit Cyclopropanderivate zu synthetisieren. Der Komplex **1** war jedoch der erwünschten Addition ausgewichen und hatte unerwartet zu α -Methoxystyrol-Derivaten reagiert.

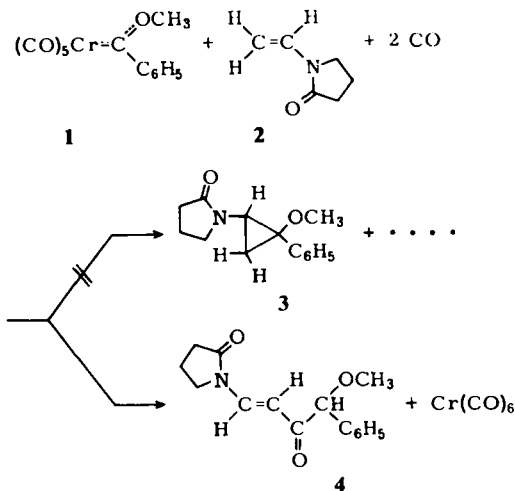
Aufpressen von Kohlenmonoxid auf eine Lösung der Reaktionspartner sollte nach bisherigen Erfahrungen stets zu einer nucleophilen Substitution durch CO am Metallkomplex und zu einer Abspaltung des Carbenliganden führen. In einigen früheren Beispielen war es dabei gelungen, das Carben durch Addition an Doppelbindungen

¹⁾ LXXV. Mittell.: U. Schubert und E. O. Fischer, Liebigs Ann. Chem., im Erscheinen.

²⁾ E. O. Fischer und B. Dorrer, Chem. Ber. 107, 1156 (1974).

abzufangen³⁾. Es konnte daher erhofft werden, auch im vorliegenden Fall durch entsprechende Reaktionsbedingungen eine Addition an die Doppelbindung unter Bildung von Cyclopropanderivaten zu erzwingen.

Die Reaktion des Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chroms(0) (1) mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon (2) führte unter 150 at CO-Druck jedoch erneut zu einem unerwarteten Ergebnis: Statt des Cyclopropanderivates 3 wurde 4, ein hochsubstituiertes Vinylketon, in 35proz. Rohausb. isoliert:



Es erwies sich zunächst als recht schwierig, die formale Einschlebung eines CO-Moleküls zum Keton zu erklären.

Die primäre Ausbildung eines Cyclopropanderivates und dessen anschließende Ringerweiterung durch Aufnahme eines Kohlenmonoxids — möglicherweise unter Mithilfe des Carbonylchrom-Komplexes — erschien wenig wahrscheinlich. Cyclopropanderivate, dargestellt aus Carben-Komplexen, haben sich unter ähnlichen Bedingungen als stabil erwiesen. Auch sonstige typische Reaktionen der Dreiringe verlaufen üblicherweise unter anderen Voraussetzungen⁴⁾.

Einen Mechanismus in Analogie zur Carbonylierung von Olefinen mit Kobaltcarbonylen (Oxosynthese) zur Deutung heranzuziehen, war gleichfalls wenig sinnvoll. Nach neuerer Ansicht verläuft die Oxosynthese in den entscheidenden Schritten über Alkylcarbonylkobaltate zu Acylcarbonylkobaltaten, wobei ein CO-Molekül zwischen den Alkylrest und das Kobaltatom eingeschoben wird⁵⁾. Ähnliche Reaktionsweisen sind vom Chrom nicht bekannt; man hätte außerdem die Bildung eines intermediären gesättigten Aldehyds und eine irgendwie geartete spätere Eliminierung zum α,β -ungesättigten Bindungssystem erwarten müssen.

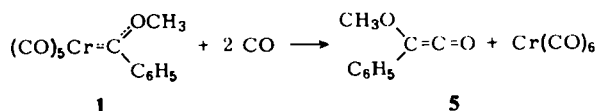
³⁾ E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **105**, 3966 (1972).

⁴⁾ Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, Carbocyclische Dreiringverbindungen, 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart 1971.

⁵⁾ J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxid, Bd. 10, S. 4, Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Springer, Berlin 1967; H. Kröper in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/2, S. 376, 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart 1955; R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 655, 657 (1963).

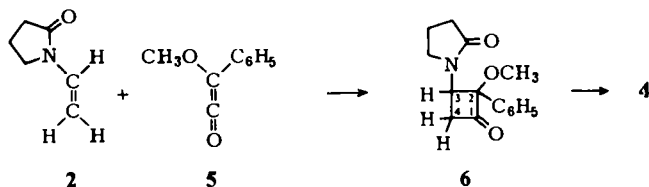
Als beste Erklärung bot sich die intermediäre Bildung eines Methoxyphenylketens (**5**) an, das dann in einer 2 + 2-Cycloaddition mit dem 1-Vinyl-2-pyrrolidon (**2**) zu einem Cyclobutanonderivat **6** reagieren kann. Von den Cyclobutanonen weiß man andererseits, daß sie bereits bei milden Bedingungen zu den entsprechenden Acylverbindungen isomerisieren, die dem Produkt **4** analog sind⁶⁾.

Als erster Schritt ist nach unserer Auffassung somit eine nucleophile Substitution des Carbenliganden am Chromcarbonylcarben-Komplex **1** durch Kohlenmonoxid anzunehmen. Der abgedrängte Ligand reagiert dabei zum Keten **5**, wobei ungeklärt bleiben muß, ob das benötigte CO-Molekül dem Komplex **1** oder dem gasförmig aufgepreßten Kohlenmonoxid entstammt.



Reaktionen zwischen Carbenen und Kohlenmonoxid sind bereits seit längerem bekannt. Vielfach konnten anschließend die Folgeprodukte von Ketenen gefunden werden⁷⁾. Auch die Beteiligung eines Übergangsmetall-Komplexes ist postuliert worden, wobei ein intermediärer Carben-Komplex gefordert wurde. Es war jedoch damals nicht gelungen, solche Carben-Metall-Zwischenverbindungen zu fassen⁸⁾.

Das Keten **5** addiert sich dann nach unserer Vorstellung an die Doppelbindung von **2** zum Cyclobutanonderivat **6**, das bei den gegebenen Bedingungen glatt zu **4** isomerisiert:



Cycloadditionen von Ketenen an Äthylenderivate, vornehmlich auch an Enamine, sind inzwischen zu oft untersuchten Reaktionen geworden, die sich auch im Ablauf genau präzisieren ließen⁹⁾. Die Anzahl der Alkyl- bzw. Arylgruppen am Vierring,

⁶⁾ H. Staudinger und E. Suter, Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 1092 (1920); G. Opitz und F. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. **662**, 178 (1963); G. Opitz und M. Kleemann, ebenda **665**, 114 (1963); H. Bestian und H. Günther, Angew. Chem. **75**, 841 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 108 (1963); R. H. Hasek und J. C. Martin, J. Org. Chem. **28**, 1468 (1963); R. H. Hasek, P. G. Gott und J. C. Martin, ebenda **31**, 1931 (1966); P. Otto, L. A. Feiler und R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 759 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 737 (1968).

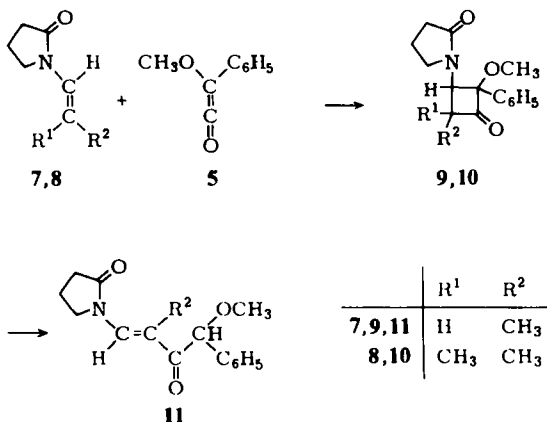
⁷⁾ G. Schroeter, Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, 2345 (1909); H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 501 (1912).

⁸⁾ C. Rüchardt und G. N. Schrauzer, Chem. Ber. **93**, 1840 (1960).

⁹⁾ J. D. Roberts und C. M. Sharts, Org. Reactions **12**, 1 (1962); R. Huisgen und P. Otto, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5922 (1969); R. Huisgen und L. A. Feiler, Chem. Ber. **102**, 3391 (1969); R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, ebenda **102**, 3405 (1969); L. A. Feiler und R. Huisgen, ebenda **102**, 3428 (1969); R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, ebenda **102**, 3444 (1969); R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Birsich, ebenda **102**, 3460 (1969); R. Huisgen und P. Otto, ebenda **102**, 3475 (1969).

besonders in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe, ist entscheidend für die Fähigkeit der Cyclobutanone, zu den offenkettigen Acylverbindungen zu isomerisieren¹⁰. Daher sollten auch hier in 4-Stellung entsprechend substituierte Cyclobutanone stabiler und damit faßbar sein.

In der Tat gelang es, aus der Reaktion von **1** mit 1-(1-Propenyl)-2-pyrrolidon (**7**) nicht nur das der Verbindung **4** analoge Derivat **11** zu erhalten, sondern auch das Cyclobutanonderivat **9**:



Beim Einsetzen des noch höher methylierten Pyrrolidons **8** konnte ein der Verbindung **4** ähnliches Produkt überhaupt nicht mehr gefaßt werden. Es wurde nur noch das Cyclobutanon **10** gefunden. Derartige Cyclobutanone isomerisieren nur unter verschärften Bedingungen, die hier nicht mehr erreicht werden.

Die Isolierung der Verbindungen **9** und **10** dürfte somit den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus einwandfrei sichern. Das Entstehen eines Ketens aus dem Carbenliganden weist zum einen auf dessen „Carben-Natur“ hin, zum anderen zeigt sich, daß in bestimmten Fällen die Reaktion zum Keten der Bildung des Dreirings vorgezogen wird. Die Wirkung des aufgepreßten Kohlenmonoxids beschränkt sich damit nicht nur auf die Freisetzung des synthetisch interessanten Carbenliganden.

Durchführung der Versuche

Die Umsetzungen von **1** mit **2**, **7** und **8** wurden in einem Rotierautoklaven mit Glaseinsatz unter 150 at CO-Druck in Benzol durchgeführt. Bei etwa 80°C war der Komplex **1** in ca. 60 h quantitativ zersetzt. Zur Aufarbeitung wurden die tiefer siedenden Anteile i. Hochvak. abdestilliert und gaschromatographisch untersucht. Dabei ließen sich neben unumgesetzten Resten der Pyrrolidone **2**, **7** und **8** geringe Mengen Benzoesäure-methylester und α -Methoxystyrol-Derivate nachweisen. Der viskose Destillationsrückstand wurde über Kieselgel nach dem Trockenbettverfahren mehrfach chromatographiert und konnte in zwei Fällen zur Kristallisation gebracht werden.

¹⁰ H. Hoch und S. Hünig, Chem. Ber. **105**, 2660 (1972).

Spektroskopische Befunde

Im IR-Spektrum von **9** und **10** wird das Cyclobutanon-System durch die starke Absorption bei 1775 cm^{-1} bewiesen, die dem Vierring-Keton zuzuordnen ist⁶⁾. Die Spektren der Verbindungen **4** und **11** zeigen die Carbonylbanden erst unterhalb 1750 cm^{-1} .

Aus den Massenspektren von **9** und **11** ist der strukturelle Unterschied der beiden Isomeren gut zu erkennen. Bei **11** tritt das Fragment $m/e = 152\text{ C}_4\text{H}_6\text{NO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$ mit höchster Intensität auf, was augenfällig die hohe Stabilität des α,β -ungesättigten Systems zeigt. Entsprechend ist das Bruchstück $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}$ festzustellen, wobei die Masse 121 die Anwesenheit eines H-Atoms am ehemaligen Carbenrest – und damit die Isomerisierung **9** \rightarrow **11** – beweist. Beide Fragmente treten im Massenspektrum von **9** nur sehr schwach auf, statt dessen das Fragment $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{O})\text{C}$ mit $m/e = 120$ in erheblicher Intensität! Erwähnenswert wäre noch die Rückbildung von Ketenen aus dem Cyclobutanon-Ring, zu erkennen aus der Abspaltung 273 auf 217 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$), sowie $m/e = 148\text{ (C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{O})-\text{C}=\text{C}=\text{O}$, gewissermaßen in Umkehrung der Cycloaddition. Letztere Fragmentierungen treten im Spektrum von **11** überhaupt nicht auf.

Den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9** und **10** ist kein Hinweis auf die Existenz verschiedener Stereoisomere der Cyclobutanone zu entnehmen. Die Reaktion ist, innerhalb der Nachweisgrenzen des NMR-Spektrums, daher als stereospezifisch anzunehmen. Die Aufklärung der Konfiguration an den Ring-C-Atomen kann jedoch nicht mit Sicherheit durchgeführt werden. Schon früher wurde davor gewarnt, die Lage der Substituenten an Cyclobutanderivaten allein aus den Kopplungskonstanten von Ringprotonen zu bestimmen, da deren *J*-Werte weithin je nach Art und Anzahl der Substituenten¹¹⁾ schwanken.

Es wurde daher später ein anderes Kriterium herangezogen: Die Beeinflussung der Protonenabsorption durch die vicinale Methylgruppe. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der jeweiligen Isomere konnte die Position der Substituenten bezüglich der Ringfläche bestimmt werden¹²⁾.

Ein direkter Vergleich der hier vorliegenden τ -Werte mit den chemischen Verschiebungen, die in der Literatur zu finden sind, erscheint jedoch nicht sinnvoll, da der Einfluß der ungleichen Substituenten nur schwierig abgeschätzt werden kann. Eine einwandfreie Aufklärung ließe sich nur erreichen durch gezielte Synthese der stereoisomeren Cyclobutanone und anschließenden Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den Spektren von **9** und **10**.

Im Gegensatz zur geringen Aussagekraft des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums für die Stereochemie von **9** und **10** kann anhand der Kopplungskonstante $J = 14.5\text{ Hz}$ der vinylicischen Protonen in **4** eine *trans*-Stellung der Substituenten angenommen werden. Auch für **11** darf die gleiche *trans*-Substitution der Hauptkette (also *E*-Isomeres) erwartet werden, sie ist jedoch nicht einwandfrei zu beweisen. Eine Stütze für diese

¹¹⁾ I. Fleming und D. H. Williams, *Tetrahedron* **23**, 2747 (1967).

¹²⁾ Huisgen, Feiler und Binsch⁹⁾; R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, *Chem. Ber.* **100**, 1802 (1967).

These kann auch in der Verbreiterung der Absorption des Vinylprotons bei $\tau = 1.70$ ppm kaum gefunden werden. Die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomerie mit Hilfe der allylischen Kopplung, hier mit der 2-ständigen Methylgruppe, ist unsicher¹³⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen sowie den *Farbwerken Hoechst AG*, Frankfurt/M., für die freundliche Überlassung von 1-(2,2-Dimethylvinyl)-2-pyrrolidon. Herrn Dipl.-Chem. *W. Kulbfus* sind wir für die Diskussionen der Massenspektren sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Getrocknete und mit Stickstoff gesättigte Lösungsmittel wurden für alle Operationen verwendet; unter Stickstoff wurde nur bei Anwesenheit von Metallkomplexen gearbeitet. Die Darstellung des Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chroms(0) (**1**) erfolgte nach der Literatur¹⁴⁾.

Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, ausgeheizt 6 h i. Hochvak. bei über 120°C und unter Stickstoff aufbewahrt. Dünnschichtchromatographie für Testzwecke mit DC-Alufolien Kieselgel der Fa. Merck, Schichtdicke 0.25 mm, Anfärbung in der Jodkammer. Gaschromatographie: Perkin-Elmer F 116 E; Säulenbelegung: Polyglycol 4000 auf Celite 545, 60/100 mesh KOH-behandelt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21, Beckman IR 10. ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer.

1) 1-(4-Methoxy-4-phenyl-3-oxo-1-butenyl)-2-pyrrolidon (**4**): 5.03 g (16.1 mmol) **1** und 1.79 g (16.1 mmol) 1-Vinyl-2-pyrrolidon (**2**) in 30 ml Benzol werden in einen 250-ml-Rotierautoklaven mit Glaseinsatz eingebracht. Nach Aufpressen von 150 at CO hält man während 60 h auf einer Temp. von 80°C. Zu Ende läßt man abkühlen und entspannt vorsichtig. Die grüne klare Lösung wird durch Filtration über eine D 4-Fritte von Cr(CO)₆-Kristallen befreit und i. Wasserstrahlvak. auf 4 ml eingengt. Diese werden i. Hochvak. bis 60°C Badtemp. destilliert, das Destillat wird gaschromatographisch untersucht. Es enthält neben Verunreinigungen und 2 Benzoesäure-methylester (2%, bezogen auf **1**) und α -Methoxystyrol (weniger als 0.5%).

431 mg des grünen, zähen Destillationsrückstandes werden auf eine Säule der Abmessungen 30 × 1.8 cm aufgebracht und der Trockenbettchromatographie unterzogen (Laufmittel Essigester/Benzol 2:1). Die gewonnene Substanz (249 mg, entsprechend 35% Rohausb.) muß noch zweimal in der gleichen Weise über eine Säule (60 × 1.2 cm) mit Essigester/Benzol (1:1) gereinigt werden. Zur Entfernung von Lösungsmittelspeuren wird 10 h bei Raumtemp. i. Hochvak. gerührt. Schwach gelbe Flüssigkeit, 76 mg (11%, bezogen auf **1**).

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3070, 3038, 2990, 2941, 2899, 2833, 1731, 1682, 1588, 1496, 1482, 1456, 1401, 1330, 1311, 1222, 1138, 1092, 1072, 1033, 985, 844, 819, 756, 717, 698 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): CH $\tau = 1.72$ (d, $J = 14.5$ Hz, 1), C₆H₅ 2.55 (m, 5), CH 4.08 (d, $J = 14.5$ Hz, 1), CH 5.17 (s, 1), CH₂ 6.43 (t, 2), OCH₃ 6.55 (s, 3), CH₂CH₂ 7.32–8.07 (m, 4). — MS: *m/e* = 259 (3%, M⁺), 139 (30%), 138 (100%), 122 (4%),

¹³⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High resolution NMR-Spectroscopy, Bd. 2, S. 739, Pergamon Press, Oxford 1966.

¹⁴⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Döiz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

121 (63%), 110 (7%), 105 (10%), 91 (12%), 82 (7%), 77 (18%). $m^* = 73.5$ [138 : $(C_6H_5)(CH_3O)CH$], 87.7 (110 + CO), 61.1 (82 + C_2H_4).

$C_{15}H_{17}NO_3$ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.60 N 5.40 O 18.51
Gef. C 69.12 H 6.56 N 5.20 O 18.60
Mol.-Masse 259 (massenspektrometr.)

2) 1-(4-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-3-oxo-1-butenyl)-2-pyrrolidon (**11**) und 2-Methoxy-4-methyl-3-(2-oxopyrrolidino)-2-phenylcyclobutanon (**9**): 4.83 g (15.5 mmol) **1** und 1.94 g (15.5 mmol) 1-(1-Propenyl)-2-pyrrolidon (**7**) werden in 30 ml Benzol wie bei **4** im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Die ersten Schritte der Aufarbeitung wie bei **1**). Die Destillation i. Hochvak. ergibt eine schwach gelbe Flüssigkeit, die über 1 g unumgesetztes **7** sowie Benzoesäure-methylester (4%) und α -Methoxy- β -methylstyrol (weniger als 1%) enthält.

a) Zur Gewinnung von **11** werden 346 mg des rotbraunen Destillationsrückstandes mit Essigester/Benzol (2:1) zunächst über eine Säule 30×1.8 cm, sodann über eine Säule 60×1.2 cm sorgfältig chromatographiert. Die erhaltenen reinsten Fraktionen von **11** können bei $-30^\circ C$ auskristallisiert werden. Nach Umkristallisation aus Hexan/Benzol (10:1) werden die feinen, farblosen Kristalle 6 h bei $35^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet. Schmp. $72-74^\circ C$, Ausb. ~ 30 mg.

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3120, 3042, 2991, 2962, 2939, 2900, 2873, 1728, 1614, 1496, 1460, 1447, 1410, 1379, 1366, 1324, 1305, 1293, 1256, 1200, 1188, 1175, 1106, 1076, 1040, 1028, 1019, 989, 934, 914, 898, 851, 794, 782, 740, 719, 699, 663, 630, 611 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$, int. TMS): CH $\tau = 1.70$ (s, schwach verbreitert, 1), C_6H_5 2.40–2.73 (m, 5), CH 4.50 (s, 1), CH_2 6.05 (t, 2), OCH_3 6.58 (s, 3), CH_2CH_2 7.35–8.12 (m, 4), CH_3 8.04 (s, 3). — MS: $m/e = 273$ ($<1\%$, M^+), 214 ($<1\%$), 153 (12%), 152 (100%), 124 (6%), 121 (21%), 120 ($<1\%$), 105 (5%), 96 (8%), 91 (8%), 83 (10%), 77 (15%). $m^* = 101.1$ (124 + CO), 74.3 (96 + C_2H_4).

$C_{16}H_{19}NO_3$ (273.3) Ber. C 70.30 H 7.00 N 5.12 O 17.56
Gef. C 70.14 H 7.36 N 5.15 O 17.20
Mol.-Masse 273 (massenspektrometr.)

b) Die Reindarstellung von **9** erfordert dreimaliges, sorgfältigstes Chromatographieren. Zunächst erfolgt eine grobe Reinigung, ausgehend von 961 mg Rohprodukt, mit Essigester/Benzol (2:1) über eine Säule 40×2.5 cm, sodann die Abtrennung von **11** auf einer Säule 60×1.2 cm mit Essigester/Benzol (1:1). Hierbei können 304 mg **11** und 241 mg **9** ausgewogen werden, was einer vorläufigen Ausb. von 20% (**11**) und 16% (**9**), bezogen auf **1**, entspricht. Die endgültige Reinigung von **9** gelingt auch nach erneuter Chromatographie auf der langen Säule nicht ganz befriedigend. Zur Entfernung der Lösungsmittel wird 6 h bei Raumtemp. i. Hochvak. gerührt. ~ 15 mg farblose Flüssigkeit.

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3067, 3035, 2970, 2942, 2908, 2879, 2836, 1785, 1689, 1493, 1460, 1448, 1421, 1363, 1317, 1287, 1121, 1066, 1026, 852, 758, 699 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$, int. TMS): C_6H_5 $\tau = 2.28-2.62$ (m, 5), CH 5.32 (d, $J = 9$ Hz, 1), CH, CH_2 5.87–6.52 (m, 3), OCH_3 6.80 (s, 3), CH_2CH_2 7.27–8.04 (m, 4), CH_3 8.75 (d, $J = 7$ Hz, 3). — MS: $m/e = 273$ (2%, M^+), 258 (3%), 245 (10%), 230 (6%), 217 (8%), 202 (7%), 188 (25%), 173 (5%), 160 (17%), 152 (2%), 148 (22%), 145 (9%), 121 (3%), 120 (21%), 106 (9%), 105 (100%), 91 (3%), 86 (10%), 77 (25%), 51 (7%). $m^* = 243.8$ (258 + $\cdot CH_3$), 129.5 [188 + $(CH_2)_3CON$].

$C_{16}H_{19}NO_3$ (273.3) Ber. C 70.30 H 7.00 N 5.12 O 17.56
Gef. C 69.58 H 7.09 N 5.01 O 18.30
Mol.-Masse 273 (massenspektrometr.)

3) *2-Methoxy-4,4-dimethyl-3-(2-oxopyrrolidino)-2-phenylcyclobutanon* (**10**): 5.02 g (16.3 mmol) **1** und 2.15 g (16.3 mmol) 1-(2,2-Dimethylvinyl)-2-pyrrolidon (**8**) werden in 30 ml Benzol wie bei **4** zur Reaktion gebracht. Die analog durchgeführten ersten Schritte zur Aufarbeitung ergeben neben der Rückgewinnung von 70% unumgesetztem **8** (!) und nicht identifizierten Spurensbstanz 7% Benzoesäure-methylester. Der grünbraune Destillationsrückstand wird in zwei Portionen nacheinander über eine Säule (60 × 1.5 cm) mit Essigester/Benzol (2:1) getrennt. Die vereinigten reinsten Eluatfraktionen (¹H-NMR: τ = 6.77, 8.43, 8.77) werden erneut durch analoge Chromatographie gereinigt und ergeben ein farbloses, klares Öl, das spontan kristallisiert. Umkristallisation aus Hexan ergibt farblose Kristalle, die 6 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 97.5°C, Ausb. ~25 mg (0.6%, bez. auf **1**).

IR (KBr): 3088, 3065, 3027, 3001, 2974, 2962, 2941, 2900, 2878, 2836, 1778, 1683, 1580, 1493, 1462, 1446, 1414, 1384, 1366, 1347, 1318, 1293, 1278, 1233, 1225, 1194, 1157, 1136, 1072, 1049, 987, 938, 915, 855, 814, 771, 739, 703, 664, 646, 636 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): C₆H₅ τ = 2.44 (s, 5), CH 4.95 (s, 1), CH₂ 6.68–7.02 (m, 2), OCH₃ 6.77 (s, 3), CH₂CH₂ 7.40–7.92 (m, 4), CH₃ 8.43 (s, 3), CH₃ 8.77 (s, 3). — MS: *m/e* = 287 (49%, M⁺), 272 (18%), 259 (6%), 244 (15%), 217 (100%), 202 (48%), 174 (15%), 159 (12%), 148 (55%), 139 (76%), 120 (45%), 105 (55%), 84 (33%), 77 (48%). *m** = 257.8 (272 + •CH₃), 129.9 (244 + •CH₃), 188.0 (202 + •CH₃), 164.0 [217 + (CH₃)₂C=C=O], 76.3 [148 + C₄H₆NO–CH–C(CH₃)₂], 50.7 [84 + (CH₃)₂C–CH].

C₁₇H₂₁NO₃ (287.4) Ber. C 71.06 H 7.36 N 4.87 O 16.70

Gef. C 71.13 H 7.53 N 4.81 O 16.70

Mol.-Masse 287 (massenspektrometr.)

[120/74]