

## Notizen

### Synthese von Heterocyclen durch innermolekulare Wittig-Reaktion

Klaus Nickisch, Walter Klose, Erhard Nordhoff und Ferdinand Bohlmann \*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

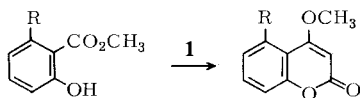
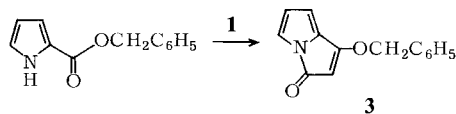
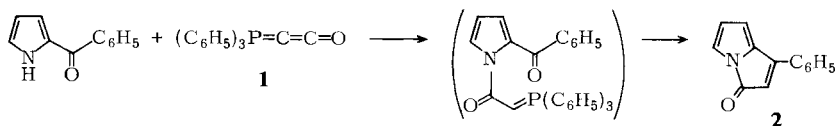
Eingegangen am 10. März 1980

#### Synthesis of Heterocycles by Intramolecular Wittig Reaction

Starting with (triphenylphosphoranylidene)ketene (**1**) and the corresponding carboxylates several heterocycles were synthesized (**3**, **4**, **5**, and **6**).

Im Zusammenhang mit der Synthese von natürlich vorkommenden Pyrrolderivaten<sup>1)</sup> befaßten wir uns mit der 5-Ringanellierung von Pyrrolderivaten zu Pyrrolizinonen. Das von *Bestmann*<sup>2)</sup> in die Synthese eingeführte (Triphenylphosphoranylidene)keten (**1**) ergibt bei Umsetzung mit 2-Benzoylpyrrol das Pyrrolizinon **2**<sup>3)</sup>. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich primär über einen nucleophilen Angriff des Pyrrolstickstoffs an das Keten **1**, wodurch eine zur Cyclisierung befähigte Wittig-Verbindung entsteht, die unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid das Pyrrolizinon **2** ergibt.

Da wir in der 1-Position *O*-funktionalisierte Derivate benötigten, führten wir die Reaktion mit 2-Pyrrolcarbonsäureestern durch. Bei der Umsetzung des 2-Pyrrolcarbonsäure-benzylesters mit **1** erhält man in siedendem Xylol das gewünschte Pyrrolizinon **3** in 55proz. Ausbeute.

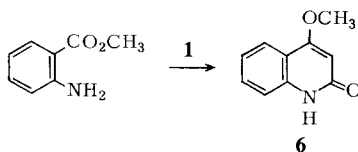


R = H

R = CH<sub>3</sub>

**4**: R = H

**5**: R = CH<sub>3</sub>



**6**

Chem. Ber. **113**, 3086 – 3088 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0909 – 3086 \$ 02.50/0

Da in letzter Zeit einige Arbeiten über Wittig-Reaktionen mit Estern im allgemeinen<sup>4)</sup> und innermolekulare Umsetzungen im besonderen zum Aufbau von Isochromenen<sup>5)</sup>, Benzofuranen<sup>6)</sup> und Benzopyranen<sup>7)</sup> veröffentlicht wurden, untersuchten wir die Anwendungsbreite der Reaktion unter Verwendung von **1**.

Setzt man **1** mit Salicylsäure-methylester um, so erhält man 4-Methoxycumarin (**4**) mit 43% Ausbeute. Führt man die gleiche Reaktion mit 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure-methylester durch, so erhält man das aus Compositen isolierte<sup>8)</sup> Methoxycumarin **5** mit 49% Ausbeute.

Da die *O*-Alkylierung von 4-Hydroxycumarinen nur in Ausbeuten unter 20% verläuft<sup>9)</sup>, stellt diese Methode einen einfachen Zugang zu den in der Natur weitverbreiteten 4-Alkoxycumarinen dar.

Ausgehend von Anthranilsäure-methylester erhält man ebenfalls eine glatte Cyclisierung zum Chinolinderivat **6** mit 48% Ausbeute.

Dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für finanzielle Unterstützung, K. N. und W. K. dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Stipendien.

## Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian XL 100, TMS als innerer Standard.

*1-Benzyl-3-H-pyrrolizin-3-on* (**3**): Die Lösung von 1.0 g 2-Pyrrolcarbonsäure-benzylester (4.98 mmol) in 25 ml Xylol wird mit 2.5 g **1**<sup>2)</sup> (7.5 mmol) versetzt und 48 h gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Durch Chromatographie des Rückstandes (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Aceton 95:5) erhält man 616 mg **3** (55%) als gelbe Kristalle, Schmp. 96.5–98 °C (Ether/Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): s δ = 4.80, s 5.12, dd 6.05 (*J* = 3 und 3 Hz), dd 6.15 (*J* = 3 und 2.5 Hz), dd 6.95 (*J* = 3 und 2.5 Hz), s 7.40 (5H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1730 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (225.2) Ber. C 74.7 H 4.9 N 6.2 Gef. C 74.3 H 5.0 N 5.9

*4-Methoxy-2H-1-benzopyran-2-on* = *4-Methoxycumarin* (**4**): Die Lösung von 0.50 g Salicylsäure-methylester (3.3 mmol) in 25 ml Xylol wird mit 1.65 g **1** (4.94 mmol) versetzt und 48 h gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Durch Chromatographie des Rückstandes (SiO<sub>2</sub>, Ether/Petrolether 1:1) erhält man 250 mg (43%) farblose Kristalle, Schmp. 123.5–124 °C (Lit.<sup>10)</sup> 124.5 °C) (Ether/Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): s δ = 3.95 (3H), s 5.65, dd 7.80 (*J* = 8 und 9 Hz), ddd 7.47 (*J* = 8, 8 und 1 Hz), m 7.32 (2H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1720 cm<sup>-1</sup>.

*4-Methoxy-5-methyl-2H-1-benzopyran-2-on* = *4-Methoxy-5-methylcumarin* (**5**): Die Lösung von 570 mg 2-Hydroxy-6-methylbenzoesäure-methylester (3.0 mmol) in 25 ml Xylol wird mit 1.5 g **1** (4.5 mmol) versetzt und 48 h gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. und erhält durch Chromatographie des Rückstandes (SiO<sub>2</sub>, Ether/Petrolether 1:1) 314 mg (49%) farblose Kristalle, Schmp. 115–116 °C (Lit.<sup>8)</sup> 115 °C) (Ether/Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): s δ = 5.79, d (br) 7.05 (*J* = 8 Hz), dd 7.39 (*J* = 8 und 8 Hz), d (br) 7.12 (*J* = 8 Hz), s (br) 2.69 (3H), s 3.97 (3H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1720 cm<sup>-1</sup>.

*4-Methoxy-2(1H)-chinolinon* (**6**): Zur Lösung von 500 mg Anthranilsäure-methylester (3.3 mmol) in 25 ml Xylol gibt man 1.65 g **1** (4.94 mmol), kocht 48 h und destilliert anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch Chromatographie des Rückstandes (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhält man 277 mg (48%) farblose Kristalle, Schmp. (Isopropylether/Aceton) 250–253 °C (Zers.) (Lit.<sup>11)</sup> Sdp. 124 °C/0.8 Torr).

**Literatur**

- 1) F. Bohlmann, W. Klose und K. Nickisch, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3669.
- 2) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977).
- 3) H. J. Bestmann, G. Schmidt und D. Sandmeier, *Angew. Chem.* **88**, 92 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 115 (1976).
- 4) A. P. Uijtewaal, F. L. Jonkers und A. v. d. Gren, *J. Org. Chem.* **44**, 3157 (1979).
- 5) B. Begasse, A. Hercouet und M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2149.
- 6) B. Begasse und M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2145.
- 7) A. Hercouet und M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2995.
- 8) F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* **16**, 239 (1977).
- 9) F. Bohlmann, C. Zdero und H. Franke, *Chem. Ber.* **106**, 382 (1973).
- 10) V. A. Zagorevskii und D. A. Zykov, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 1378 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 524 (1961)].
- 11) R. B. Moodie, J. R. Renton und K. Schofield, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1493.

[73/80]