

Zur Umsetzung von 2-Pyrrolcarbaldehyd mit heterosubstituierten Ethenen

Wilhelm Flitsch* und Wilfried Lubisch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 29. Juni 1983

Umsetzungen des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit Ethenylphosphonaten **2** und dem Phosphanoxid **5** führten zu 3*H*-Pyrrolizinen **1**, wobei das Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren von der Struktur der Edukte abhängt. In einem Falle (**1e/1f**) gelang die gezielte Synthese beider Isomeren durch Variation der Reaktionsbedingungen. Die aus 2-Pyrrolcarbaldehyd und Ethenylphenylsulfon (**3**) entstandenen Pyrrolizine **1e/f** reagieren weiter unter Bildung komplexer Pyrrolizinderivate und des Cyclazins **11**. Für diese Mehrstufenreaktion wird ein Mechanismus vorgeschlagen. Unter Phasentransfer-Bedingungen gelangen Alkylierungen des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit Dihalogenalkanen.

On the Reaction of 2-Pyrrolicarbaldehyde with Hetero-substituted Ethenes

3*H*-Pyrrolizines **1** have been obtained from reactions of 2-pyrrolicarbaldehyde with ethenylphosphonates **2** and the phosphane oxide **5**, respectively, the ratio of products depending on the structure of the educts. On varying the reaction conditions a controlled synthesis of both isomers **1e/f** was achieved. Pyrrolizines, formed in a reaction of 2-pyrrolicarbaldehyde with ethenyl phenyl sulfone (**3**), could not be isolated since the reaction proceeded to give more complex pyrrolizine derivatives and the cyclazine **11**. A mechanism is proposed for this multistep reaction. *N*-Alkylation of 2-pyrrolicarbaldehyde with dihaloalkanes has been carried out using phase transfer catalysis.

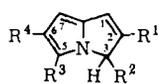
Pyrrolizine haben in den letzten Jahren ein beträchtliches präparatives Interesse gefunden. Sie dienten der Darstellung von Cyclazinen¹⁾ und Naturstoffen des Dihydropyrrolizin-Typs²⁾. Intensiv untersucht wurden Benzopyrrolizine, da Mitomycine, die dieser Stoffklasse angehören, potente Cytostatica sind³⁾.

Bei den Synthesen beobachtete man gelegentlich Isomerisierungen, die neben den erwarteten Produkten oder auch an ihrer Stelle Tautomere ergaben. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen war im allgemeinen eine basenkatalysierte, über Pyrrolizin-Anionen⁴⁾ verlaufende Isomerisierung möglich. Die Tautomerie der Pyrrolizine wurde bisher nicht systematisch studiert⁵⁾.

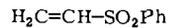
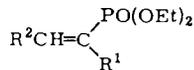
Am Beispiel der 3*H*-Pyrrolizin-2(6)-carbonsäureester **1a–d** sei gezeigt, daß in der Literatur schon bei der Strukturzuordnung Unstimmigkeiten herrschen: Das erste, aus 2-Pyrrolcarbaldehyd und Acrylsäure-ethylester erhaltene Produkt wurde als 2-Isomeres **1a** angesprochen⁶⁾. Unter nur wenig geänderten Bedingungen entsteht jedoch mit Acrylsäure-methylester 3*H*-Pyrrolizin-6-carbonsäure-methylester (**1d**), dessen Struktur NMR-spektroskopisch gesichert ist⁷⁾. Ein Vergleich beider Reaktionen zeigte, daß hauptsächlich die 6-Carbonsäureester **1b** und **d** und nur geringe Mengen der 2-Isomeren **1a** und **c** entstehen⁸⁾. Es überrascht daher, wenn kürzlich ein auf einem analogen Wege, in verbesserter Ausbeute, erhaltenes Produkt, wohl irrtümlich⁹⁾ als 2-Ester **1c** bezeichnet wurde¹⁰⁾.

Angaben über die Abhängigkeit der Struktur der Reaktionsprodukte vom Syntheseweg und über die Lage von Tautomeriegleichgewichten sind weder in Arbeiten über Pyrrolizin-2(6)-carbonsäureester⁶⁻¹⁰⁾ noch in anderen Untersuchungen zu finden⁵⁾. Wir sind dieser Frage am Beispiel der 3*H*-Pyrrolizine **1e-m** nachgegangen und beschreiben hier unsere synthetischen Versuche. Des weiteren berichten wir über eine neuartige Mehrstufenreaktion, die wir bei dem Versuch fanden, die Pyrrolizine **1e/f** auf einem einfachen Wege aus 2-Pyrrolcarbaldehyd und Ethenylphenylsulfon (**3**) darzustellen. Cyclazinsynthesen, die von den Pyrrolizinen **1e/f** ausgehen, sind einer separaten Veröffentlichung vorbehalten⁹⁾.

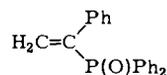
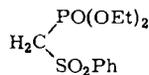
Schema 1



| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-----------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|
| 1a | CO ₂ Et | H | H | H |
| b | H | H | H | CO ₂ Et |
| c | CO ₂ Me | H | H | H |
| d | H | H | H | CO ₂ Me |
| e | SO ₂ Ph | H | H | H |
| f | H | H | H | SO ₂ Ph |
| g | SO ₂ Ph | Ph | H | H |
| h | H | H | Ph | SO ₂ Ph |
| i | CO ₂ Et | Ph | H | H |
| k | H | H | Ph | CO ₂ Et |
| l | Ph | H | H | H |
| m | H | H | H | Ph |

**3**

| | R ¹ | R ² |
|-----------|--------------------|----------------|
| 2a | SO ₂ Ph | H |
| b | SO ₂ Ph | Ph |
| c | CO ₂ Et | H |
| d | CO ₂ Et | Ph |
| e | Ph | H |

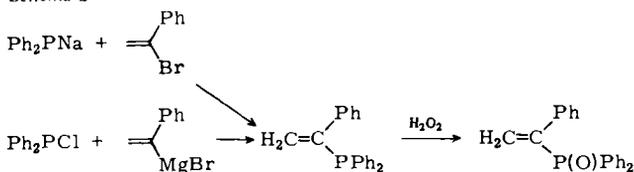
**4****5**

Heterosubstituierte Ethene

[(Phenylsulfonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (**4**) wurde bereits beschrieben¹¹⁾. Wir haben die Verbindung in einfacherer Weise analog einem von *Shahak* et al.¹²⁾ angegebenen Verfahren erhalten. Sie reagiert mit Formaldehyd unter Knoevenagel-Bedingungen zum Olefin **2a**, welches mit 92% Ausbeute als viscoses Öl anfiel. Unter analogen Bedingungen entsteht aus **4** mit Benzaldehyd in 31proz. Ausbeute (*Z*)-[2-Phenyl-1-(phenylsulfonyl)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**2b**), der zum Unterschied von den meist öligen Phosphonaten kristallin anfiel. Die *Z*-Konfiguration von **2b** folgt aus der PH-Kopplungskonstanten ($J = 39$ Hz); die im Regelfall kleineren *cis*-PH-Kopplungen können erfahrungsgemäß den von uns für **2b** gefundenen großen Wert niemals erreichen¹³⁾.

Die Synthesen des Phosphanoxids **5** sind in Schema 2 dargestellt.

Schema 2

**5**

Wir hatten Schwierigkeiten mit der in der Literatur beschriebenen Umsetzung des Natriumdiphenylphosphids mit α -Bromstyrol¹⁴⁾ und konnten Diphenyl(1-phenylethenyl)phosphan präparativ einfacher durch die von der Polarität der Reagentien her umgekehrte Umsetzung von Chlordiphenylphosphan mit α -Styrylmagnesiumbromid in 40proz. Ausbeute erhalten.

3H-Pyrrolizine

Die Ethenylphosphonate **2a**, **b** und **d** wurden mit dem Anion des 2-Pyrrolcarbaldehyds in siedendem Ether umgesetzt. Optimale Ausbeuten wurden erhalten, wenn die Konzentration des Olefins 50 mmol/l nicht überstieg (Tab. 1).

Tab. 1. Reaktion der Olefine mit dem Anion von 2-Pyrrolcarbaldehyd in siedendem Ether

| Olefin | t(h) | Produkte (%) |
|-------------------------|-----------------|---------------------------------|
| 2a ^{a)} | 0.5 | 1e (85) |
| 2a ^{b)} | 3 | 1f (77) |
| 2b | 1 | 1g (24) + 1h (55) |
| 2d | 1 | 1i (37) + 1k (38) |
| 5 | 2 ^{c)} | 1l (25) |
| 2c | — | 1a (66) ¹⁵⁾ |

^{a)} Verhältnis **2a**: 2-Pyrrolcarbaldehyd = 2:1. — ^{b)} Verhältnis **2a**: 2-Pyrrolcarbaldehyd = 1:1. — ^{c)} Reaktionsbedingungen: Phasentransfer-Katalyse, siedendes Toluol, 5 N NaOH, Bu₄NHSO₄.

Die Reaktion des Sulfonylphosphonats **2a** mit 2-Pyrrolcarbaldehyd hängt von der Menge des bei der Darstellung des Pyrrolsalzes verwendeten Natriumhydrids ab. Aus einem Ansatz mit der doppelt stöchiometrischen Menge **2a** erhält man, wenn man einen Überschuß an Natriumhydrid vermeidet, schon nach 30 Minuten 85% des (2-Phenylsulfonyl)-3H-pyrrolizins (**1e**), während mit äquimolaren Mengen an Edukt und einem Basenüberschuß 77% des thermodynamisch stabileren 6-Isomeren **1f** entstehen. **1e** lagert sich, besonders schnell in Gegenwart von Basen, in **1f** um.

Bei den Umsetzungen der Ethenylphosphonate **2b** und **d** mit 2-Pyrrolcarbaldehyd haben wir nur Gemische der Isomeren 3H-Pyrrolizine **1g/h** beziehungsweise **1i/k** beobachtet. Offensichtlich acidifiziert die 3-ständige Phenylgruppe das α -ständige Wasserstoffatom des primär entstehenden 2-substituierten 3H-Pyrrolizins zusätzlich und ermöglicht so eine leichtere Abspaltung zum resonanzstabilisierten Pyrrolizin-Anion⁴⁾, dessen Protonierung in der Hauptsache zum stabileren Tautomeren führt.

Die Umsetzung des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit dem Phosphanoxid **5** gelingt in siedendem Toluol unter Phasentransfer-Bedingungen. Nach 2 Stunden haben sich neben 37% des Michaeladduktes 25% 2-Phenyl-3H-pyrrolizin (**1l**) gebildet. Eine Umlagerung zum 6-Isomeren **1m** findet trotz der drastischen Synthesebedingungen nicht statt. Unter Kronenetherkatalyse (Toluol, 110°C, KH, 18-Krone-6) steigerte sich die Ausbeute an **1l** auf 82%¹⁶⁾.

Die im Pyrrolring unsubstituierten Pyrrolizine bilden farblose Kristalle und fluoreszieren in Lösung kräftig blau, während die im Pyrrolring substituierten Isomeren eine blaßgelbe bis gelbe Eigenfarbe zeigen und nicht fluoreszieren. Im Unterschied zu der

Stammverbindung und alkylsubstituierten Pyrrolizinen sind die dargestellten Verbindungen stabil und auch an der Luft bei Raumtemperatur über längere Zeit haltbar.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren; TMS als innerer Standard; chem. Verschiebungen (δ -Werte); Kopplungskonstanten (Hz)

| | Solvens | 1-H | 2-H | 3-H | 5-H | 6-H | 7-H |
|-----------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 1l | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 7.06 | — | 4.88 | 6.98 | 6.93 | 5.86 |
| 1m | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 6.63 | 6.29 | 4.53 | 6.22 | — | 8.11 |
| 1e | CDCl_3 | 7.42 | — | 4.62 | 6.96 | 6.30 | 6.23 |
| 1f | CDCl_3 | 6.54 | 6.30 | 4.48 | 6.23 | — | a) |
| 1g | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 7.74 | — | 5.92 | a) | 6.31 | 6.36 |
| 1h | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 6.71 | 6.42 | 4.51 | — | — | 6.49 |
| 1i | CDCl_3 | 7.50 | — | 5.71 | 6.78 | 6.35 | 6.28 |
| 1k | CDCl_3 | 6.62 | 6.23 | 4.42 | — | 6.51 | 8.11 |

| | Solvens | $J_{1,2}$ | $J_{1,3}$ | $J_{2,3}$ | $J_{3,6}$ | $J_{5,7}$ | $J_{6,7}$ |
|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1l | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | — | 1.0 | — | 2.7 | 0.9 | 3.5 |
| 1m | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 6.0 | 2.1 | 2.2 | — | b) | — |
| 1e | CDCl_3 | — | 1.8 | 0.6 ^{c)} | 3.4 | 1.2 | 3.7 |
| 1f | CDCl_3 | 6.0 | 3.3 | 1.9 | — | — | — |
| 1g | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | — | 1.3 | 0.6 ^{c)} | 2.3 | 0.9 | 3.6 |
| 1h | $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ | 6.3 | 2.3 | 2.2 | — | — | — |
| 1i | CDCl_3 | — | 1.8 | 0.5 ^{c)} | 3.5 | 1.0 | 3.7 |
| 1k | CDCl_3 | 6.0 | 2.2 | 2.0 | — | — | — |

a) Liegt unter den Aromatensignalen. — b) Nicht aufgelöste Kopplung. — c) $J_{1,5}$.

In den IR-Spektren finden sich Schwingungsbanden für die Carbonyl- und Sulfonylgruppen in den üblichen Bereichen. Charakteristisch für 2-substituierte Pyrrolizine sind starke Banden um 1500 cm^{-1} . Die Massenspektren zeichnen sich durch intensive Molekülpeaks aus. Ferner ist die Abspaltung der 2-ständigen Funktionsgruppe stets sehr ausgeprägt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) zeigen die für Pyrrolizine typischen Kopplungsmuster⁷⁾; Substituenteneinflüsse auf die chemische Verschiebung sind leicht zu deuten. Monosubstituierte Pyrrolizine isomerisieren in Lösung innerhalb kurzer Zeit, was bei der Aufnahme der NMR-Spektren zu beachten ist. Dabei haben wir bei 2-Phenyl-3*H*-pyrrolizin (**1l**) neben den Signalen für das 6-Isomere **1m** ein Multiplett bei 3.72 ppm beobachtet, welches aufgrund der chemischen Verschiebung der Methylen-Gruppe einem der beiden möglichen 1*H*-Isomeren entsprechen könnte^{7b)}. Aus der Integration würde sich ein Isomerenverhältnis $11/1\text{m}/1\text{H-Isomeres} = 74:18:8$ ergeben.

Reaktion des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit Ethenylphenylsulfon (**3**)

Wir haben diese Reaktion durchgeführt, um auf einem einfachen Weg zum Pyrrolizin **1e/f** zu gelangen. Eine ähnliche Reaktion realisierten wir bei der Umsetzung von 1,2-Vinylbis(phenylsulfon)¹⁷⁾. Eine Produktbildung konnten wir lediglich unter Phasentransfer-Bedingungen beobachten. Dabei wurde in einem organischen Lösungs-

Pyrrolizine **12** (0.4%) und **13** (3%) erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindungen, deren Begründung weiter unten gegeben wird, zeigt, daß **1e/f** zwar im Verlauf der Reaktion entstehen, offensichtlich aber unter Beteiligung von **3** und auch 2-Pyrrolcarbaldehyd weiterreagieren. Da unter den verschiedensten Bedingungen kein **1e/f** nachgewiesen werden konnte, erfolgt die Weiterreaktion offensichtlich sehr rasch.

Es wurden einige zusätzliche Versuche durchgeführt, die den in Schema 3 angegebenen Reaktionsverlauf stützen. So entsteht durch eine Verminderung der Reaktionstemperatur auf 25 °C ausschließlich das Michaeladdukt **8** in einer Ausbeute von 70%. Eine Erhöhung der Temperatur auf 140 °C (Xylol) hingegen hat die Zersetzung des PT-Katalysators zur Folge: **8** bildet mit äquimolaren Mengen Tetrabutylammonium-hydrogensulfat mit 21% das *N*-alkylierte Pyrrol **7b**¹⁹⁾.

Die Ausbeute an Cyclazin **11** hängt von dem Mengenverhältnis der Edukte ab. Bei einem dreimolaren Überschuß an 2-Pyrrolcarbaldehyd verdoppelt sich die Ausbeute auf 10%. Legt man der Bildung von **11** eine 5-stufige Reaktionsfolge zugrunde, so beträgt die Ausbeute 61% pro Reaktionsschritt. Wir haben das Pyrrolizin **1e**, welchem in der in Schema 3 angegebenen Reaktionsfolge eine Schlüsselrolle zukommt, mit einigen Verbindungen umgesetzt und die erwarteten Produkte erhalten: mit Ethenylphenylsulfon (**3**) entsteht **12**, während mit **8** sowohl **11** als auch **13** gebildet wird. Bezüglich der Bildung des Cyclazinderivates **11** geben wir dem in Schema 3 angegebenen Weg über die Intermediären **9** und **14** den Vorzug gegenüber dem über **10** verlaufenden Wege, da sich bei einer Umsetzung von **7a** mit **1e** kein Cyclazin **11** nachweisen ließ²⁰⁾.

Die Strukturen der neuen Verbindungen ergeben sich aus ihren ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3).

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren; TMS innerer Standard; CDCl₃ Lösungsmittel; chemische Verschiebungen (δ -Werte); Kopplungskonstanten (Hz)

| | 1-H | 2-H | 3-H | 5-H | 6-H | 7-H | 8-H | 9-H | 10-H |
|-----------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| 12 | 7.35 | — | — | 6.48 | 6.36 | 6.26 | — | — | — |
| 13 | 6.53 | 5.46 | 5.37 ^{a)} | — | — | 7.29 | — | 6.92 | 6.16 |
| 11 | 6.56 | 6.86 | ca. 7.5 | 3.50 | 4.32 | 6.56 | 6.45 | 6.38 | 6.30 |

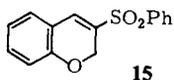
| | $J_{1,2}$ | $J_{5,6}$ | $J_{6,7}$ | $J_{5,7}$ |
|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 12 | — | 2.5 | 3.5 | 0.5 |
| 13 | 6.2 | 2.4 ^{b)} | 3.5 ^{c)} | 2.4 ^{d)} |
| 11 | 5.9 | 2.3 ^{e)} | 3.6 ^{f)} | 0.9 ^{g)} |

a) 11-H. — b) $J_{9,10}$. — c) $J_{10,11}$. — d) $J_{9,11}$. — e) $J_{7,8}$. — f) $J_{8,9}$. — g) $J_{7,9}$.

Die Protonen 1- und 2-H der Methylenpyrrolizine **11** und **13** bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von ca. 6 Hz, die größer ist als die der AMX-Systeme der Pyrrolringe⁷⁾. Die Methylenprotonen der Ethanobrücke in **11**, die ein AA'MM'-System darstellen, treten überraschenderweise als Triplett auf.

Abschließend sei an einem Beispiel gezeigt, daß Ethenylphenylsulfon (**3**) durchaus als Mehrstufenreagens Reaktionen vom Additions-Olefinierungstyp eingehen kann. Mit

Salicylaldehyd bildet **3** mit 32% Ausbeute 3-(Phenylsulfonyl)chromen **15**. Jedoch ist das Phosphonat **2a**, welches in einer analogen Reaktion 87.5% **15** bildet, dem Sulfon **3** deutlich überlegen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: WM 300 (Bruker); SM 60 (Jeol). – Elektronenstoß-Massenspektren: 70 eV; SM 1 (Varian). – Chromatographie an Kieselgel (Merck): Die R_F -Werte beziehen sich auf das Trägermaterial und das Fließmittel, das bei der Chromatographie verwendet wurde. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Diphenyl(1-phenylethenyl)phosphan: Zu 1.6 g (55 mmol) Magnesium in 16 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und katalytischen Mengen Iod tropft man unter N_2 10.0 g (55 mmol) α -Bromstyrol, gelöst in 15 ml Tetrahydrofuran. Nach Einsetzen der Reaktion reguliert man das Zutropfen so, daß die Temperatur zwischen 40 und 50°C bleibt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung gibt man unter Rühren (evtl. kühlen) 7.6 g (34 mmol) Chlordiphenylphosphan, so daß alles unter mildem Rückfluß siedet (evtl. auf dem Wasserbad erhitzen). Danach erhitzt man 20 h unter Rückfluß. Die Lösung wird mit 40 ml 10proz. NH_4Cl -Lösung versetzt und dreimal mit Ether und einmal mit heißem Toluol extrahiert. Die vereinigten Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert im Kühlschrank. Ausb. 3.9 g (40%), Schmp. 93°C (aus Methanol) (Lit.¹⁴) 91.5–92.5°C).

[(Phenylsulfonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (4): Zur Lösung von 10.5 g (40.4 mmol) [(Phenylthio)methyl]phosphonsäure-diethylester in 10 ml Aceton tropft man unter Rühren zügig eine Lösung aus 21.0 g (98.1 mmol) $NaIO_4$ in 100 ml H_2O , läßt 16 h bei Raumtemp. rühren und kocht anschließend noch 3 h unter Rückfluß. Nachdem das Aceton i. Vak. entfernt wurde, extrahiert man den Rückstand zweimal mit 50 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Produkt bleibt als gelbliches bis dunkelrotes Öl zurück, das laut 1H -NMR kaum Verunreinigungen enthält und direkt weiter umgesetzt wurde. Ausb. 10.8 g (92%). – IR (NaCl): 1310 (SO_2), 1240 (P=O), 1145 (SO_2), 1030 cm^{-1} (P–O–C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.35 (t; 6H), 3.90 (d; J_{HP} = 16 Hz; 2H), 4.20 (quint; 4H), 7.3–8.2 (Ph; 5H).

Diphenyl(1-phenylethenyl)phosphanoxid (5): Zu einer Lösung von 3.8 g (13 mmol) Diphenyl(1-phenylethenyl)phosphan in 10 ml Toluol tropft man langsam unter Rühren 1.85 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung. Anschließend erhitzt man 3 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wird in 7 ml Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert, der mit der Toluol-Phase vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. abgezogen wird. Ausb. 3.2 g (85%), Schmp. 114°C (aus Toluol/*n*-Hexan) (Lit.¹⁴) 114–115°C).

[1-(Phenylsulfonyl)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (2a): 2.5 g Paraformaldehyd in 300 ml wasserfreiem Methanol werden mit 10 Tropfen Piperidin 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der klaren Lösung gibt man 24.0 g (82.2 mmol) [(Phenylsulfonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (**4**) und kocht 16 h unter Rückfluß. Das Methanol entfernt man i. Vak., löst den Rückstand in 200 ml wasserfreiem Toluol und kocht mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure 16 h am Wasserabscheider unter Rückfluß. Die Toluolphase wird mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen,

über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Öl wird auf Kieselgel aufgetragen und mit Toluol gewaschen. Das Produkt wird anschließend mit Aceton eluiert. Ausb. 23.0 g (92%) viskoses Öl. – IR: 1300 (SO_2), 1245 (P=O), 1145 (SO_2), 1020 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t; 6H), 4.05 (d-qui; 4H), 6.90 (d; $J_{\text{HP}} = 19\text{ Hz}$; 1H), 7.10 (d; $J_{\text{HP}} = 38\text{ Hz}$; 1H), 7.35–8.00 (Aromaten; 5H). – MS: $m/e = 304$ (12%, M^+), 276 (8, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 258 (37), 239 (96), 211 (33), 195 (31).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{PS}$ (304.3) Ber. C 47.36 H 5.63 Gef. C 47.45 H 5.81

(Z)-[2-Phenyl-1-(phenylsulfonyl)ethenyl]phosphonsäure-diethylester (**2b**): Die Lösung von 5.0 g (17.1 mmol) **4** und 1.8 g (17.1 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 70 ml wasserfreiem Toluol wird mit 0.5 ml Eisessig und 0.1 ml Piperidin 24 h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wäscht man mehrmals mit Na_2SO_3 -Lösung und Wasser, trocknet über MgSO_4 und engt i. Vak. ein. Aus dem zurückbleibenden Produkt-Edukt-Gemisch scheiden sich langsam farblose Kristalle ab, die abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen werden. Ausb. 2.0 g (31%), Schmp. 103°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$). – IR (KBr): 1605, 1590, 1570 (C=C), 1320 (SO_2), 1260 (P=O), 1150 (SO_2), 1030 cm^{-1} (P–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (t, 6H), 3.90 (d-qui; 4H), 7.20–8.10 (Aromaten, 10H), 8.65 (d; $J_{\text{HP}} = 39\text{ Hz}$; 1H). – MS: $m/e = 380$ (30%, M^+), 335 (23, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 316 (85), 288 (33), 259 (38), 239 (63).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PS}$ (380.4) Ber. C 56.83 H 5.56 Gef. C 56.86 H 5.62

2-(Phenylsulfonyl)-3H-pyrrolizin (**1e**): Zu 0.31 g (3.3 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd, das unter N_2 in 150 ml wasserfreiem Ether gelöst wurde, gibt man 90 mg (3.8 mmol) Natriumhydrid. Man erwärmt kurz, fügt 2.00 g (6.6 mmol) **2a** zu und kocht unter Rückfluß. Die Reaktion wird laufend mittels DC kontrolliert, da eine längere Reaktionszeit, die in der Regel $< 30\text{ min}$ beträgt, die Isomerisierung des Produktes zur Folge hat. Danach wird mit wäßriger NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Essigester (10:1) Ausb. 0.68 g (85%), Schmp. 136°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$); farblose Kristalle, $R_F = 0.45$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte rotviolett, in der Hitze olivgelb; Fluoreszenz: hellblau. – IR (KBr): 1555, 1535 (C=C), 1300, 1140 cm^{-1} (SO_2). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 201 (4.08), 221 (3.96), 269 (3.42), 345 (4.18). – MS: $m/e = 247$ (4%, $\text{M}^+ + 2$), 245 (66, M^+), 104 (100, $\text{M}^+ - \text{PhSO}_2$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (245.3) Ber. C 63.65 H 4.52 N 5.71 **1e**: Gef. C 63.54 H 4.57 N 5.51

1f: Gef. C 63.38 H 4.58 N 5.62

6-(Phenylsulfonyl)-3H-pyrrolizin (**1f**): Zur Lösung von 0.31 g (3.3 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd in 150 ml wasserfreiem Ether gibt man 0.10 g (4.3 mmol) Natriumhydrid. Nach kurzem Erwärmen fügt man 1.00 g (3.3 mmol) des **2a** hinzu und kocht 3 h unter Rückfluß. Die organische Phase wird mit wäßriger NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Essigester (10:1) liefert 0.62 g (77%), Schmp. $118.5 - 119^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$); gelbe Kristalle, $R_F = 0.25$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte rot, in der Hitze olivgelb. – IR (KBr): 1295, 1140 cm^{-1} (SO_2). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 210 (4.09), 230 (4.13), 269 (4.03). – MS: $m/e = 246$ (19%, $\text{M}^+ + 1$), 245 (100, M^+), 104 (100, $\text{M}^+ - \text{PhSO}_2$).

Reaktion von **2b** mit 2-Pyrrolcarbaldehyd: Entsprechend der Vorschrift für **1f** werden 0.50 g (5.3 mmol) Aldehyd, 0.15 g (6.4 mmol) Natriumhydrid und 2.00 g (5.3 mmol) **2b** umgesetzt. Hier wird lediglich 1 h unter Rückfluß gekocht.

1. Fraktion: 3-Phenyl-2-(phenylsulfonyl)-3H-pyrrolizin (**1g**): Ausb. 0.40 g (24%), Schmp. $141 - 143^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$), farblose Kristalle, $R_F = 0.52$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte

te gelbbraun, in der Hitze grünbraun; Fluoreszenz: hellblau. – IR (KBr): 1300, 1140 cm^{-1} (SO_2). – MS: $m/e = 321$ (94%, M^+), 180 (100, $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (321.4) Ber. C 71.00 H 4.70 N 4.36 1g: Gef. C 70.64 H 4.76 N 4.28
1h: Gef. C 70.78 H 4.69 N 4.37

2. Fraktion: *5-Phenyl-6-(phenylsulfonyl)-3H-pyrrolizin* (**1h**): Ausb. 0.93 g (55%), Schmp. 133°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), gelbe Kristalle, $R_F = 0.34$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte gelbbraun, in der Hitze grünbraun. – IR (KBr): 1310, 1455 cm^{-1} (SO_2). – MS: $m/e = 321$ (33%, M^+), 180 (100, $\text{M}^+ - \text{PhSO}_2$).

Reaktion von (1-Ethoxycarbonyl-2-phenylethenyl)phosphonsäure-diethylester (2d)²¹ mit 2-Pyrrolcarbaldehyd: 0.61 g (6.4 mmol) Aldehyd, 0.17 g (7.0 mmol) Natriumhydrid und 2.00 g (6.4 mmol) **2d** werden wie bei **1f** umgesetzt. Die Trennung erfolgt mit dem Fließmittel Toluol.

1. Fraktion: *3-Phenyl-3H-pyrrolizin-2-carbonsäure-ethylester* (**1i**): Ausb. 0.59 g (37%), Schmp. 73°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), farblose Kristalle, $R_F = 0.27$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte gelb, in der Hitze schwarzblau; Fluoreszenz: hellblau. – IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O). – MS: $m/e = 254$ (19%, $\text{M}^+ + 1$), 253 (82, M^+), 224 (16, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 208 (19, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 181 (38, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), 180 (100, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5, - \text{CO}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53 1i: Gef. C 75.48 H 5.98 N 5.54
1k: Gef. C 75.74 H 6.06 N 5.56

2. Fraktion: *5-Phenyl-3H-pyrrolizin-6-carbonsäure-ethylester* (**1k**): Ausb. 0.61 g (38%), Schmp. 125°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), hellgelbe Kristalle, $R_F = 0.11$; Ehrlich-Reaktion: in der Kälte gelb, in der Hitze schwarzblau. – IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O). – MS: $m/e = 254$ (21%, $\text{M}^+ + 1$), 253 (86, M^+), 224 (13, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 208 (28, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 181 (32, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), 180 (100, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5, - \text{CO}$).

Reaktion von 5 mit 2-Pyrrolcarbaldehyd: Zur Lösung von 0.16 g (1.7 mmol) des Aldehyds und 0.52 g (1.7 mmol) **5** in 20 ml Toluol gibt man 20 ml 5 N NaOH und 60 mg (0.20 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat und erhitzt unter heftigem Rühren 2 h unter Rückfluß. Die organische Phase wird abgetrennt und verdünnt. Man wäscht mit wäßriger NH_4Cl -Lösung, trocknet über MgSO_4 , engt i. Vak. ein und trennt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Essigester (10:1). Fraktion 2 wird anschließend mit Essigester eluiert.

1. Fraktion: *2-Phenyl-3H-pyrrolizin* (**1l**): Ausb. 70 mg (25%), Schmp. 179°C (subl.; aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), farblose Kristalle, $R_F = 0.85$; Ehrlich-Reaktion: in der Hitze schwarzblau; Fluoreszenz: hellblau. – IR (KBr): 1603, 1570 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = 182$ (15%, $\text{M}^+ + 1$), 181 (98, M^+), 180 (100, $\text{M}^+ - 1$), 152 (17, $\text{M}^+ - 1, - \text{CH}_2\text{N}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.2) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.73 Gef. C 85.55 H 6.22 N 7.72

2. Fraktion: *1-[2-(Diphenylphosphinyl)-2-phenylethyl]-2-pyrrolcarbonsäure*: 0.24 g (37%), Schmp. 167–168°C (aus Ether), gelbe Kristalle; Ehrlich-Reaktion: in der Hitze graublau. – IR (KBr): 1640 (C=O), 1180 cm^{-1} (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.43$ (dt; $J_{\text{HP}} = 11.0$ Hz; 1H), 4.66 (dt; $J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz; 1H), 4.92 (ddd; $J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz; 1H), 5.79 (dd; $J = 2.8$ und 4.2 Hz; 1H), 6.55 (m, 1H), 6.74 (dd; $J = 1.8$ und 4.2 Hz; 1H), 7.0–8.3 (15 arom. H), 9.44 (s, 1H). – MS: $m/e = 399$ (18%, M^+), 371 (30, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 303 (86).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$ (399.4) Ber. C 75.18 H 5.55 N 3.51 Gef. C 74.80 H 5.53 N 3.57

1,1'-Methylenbis(2-pyrrolcarbaldehyd) (6a): Zur Lösung von 0.30 g (3.2 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd und 0.17 g (0.50 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in 10 ml Methylenchlorid gibt man 10 ml 5 N NaOH und erhitzt unter kräftigem Rühren 3 h unter Rückfluß. Die or-

ganische Phase wird abgetrennt, mit NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.26 g (82%), Schmp. 144°C (aus Aceton), $R_F = 0.41$ (Toluol/Essigester 10:1); Ehrlich-Reaktion: in der Hitze hellrot. – IR (KBr): 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.30$ (dd; 2H), 7.00 (s, 2H), 7.05 (dd; 2H), 7.65 (m; 2H), 9.65 (s; 2H). – MS: $m/e = 203$ (6%, $\text{M}^+ + 1$), 202 (65, M^+), 174 (60), 173 (100, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 109 (28), 108 (71), 107 (64).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 65.33 H 4.98 N 13.85 Gef. C 65.20 H 4.95 N 14.00

1-(2-Chlorethyl)-2-pyrrolcarbaldehyd (7a): Zur Lösung von 0.50 g (5.3 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd und 0.18 g (5.3 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in 10 ml 1,2-Dichlorethan gibt man 10 ml 5 N NaOH und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Die abgetrennte organische Phase wird mit NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Danach wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 0.71 g (85%), Sdp. 100°C (Ofentemp.)/0.3 Torr farbloses Öl; Ehrlich-Reaktion: in der Hitze hellrotviolett. – IR: 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (t; 2H), 4.65 (t; 2H), 6.30 (dd; 1H), 7.05 (mc; 2H), 9.50 (s; 1H). – MS: $m/e = 159$ (23%, $\text{M}^+ + 2$), 157 (75, M^+), 122 (100, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 94 (38, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{ClNO}$ (157.6) Ber. C 53.35 H 5.12 N 8.89 Gef. C 53.49 H 5.09 N 9.28

1,1'-(1,2-Ethylen)bis(2-pyrrolcarbaldehyd) (6b): Man gibt zur Lösung von 1.0 g (10.5 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd, 2.0 g (10.6 mmol) 1,2-Dibromethan und 0.18 g (0.5 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in 50 ml Toluol 50 ml 5 N NaOH und läßt 24 h kräftig rühren. Anschließend wird noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.34 g (30%), Schmp. 97°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), farblose Kristalle, $R_F = 0.3$ (Toluol/Essigester 10:1); Ehrlich-Reaktion: in der Hitze ockergelb. – IR (KBr): 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.60$ (s; 4H), 6.10 (dd; $J = 2.4$ und 4.0 Hz; 2H), 6.45 (m; 2H), 6.95 (dd; $J = 1.8$ und 4.0 Hz; 2H); 9.55 (s; 2H). – MS: $m/e = 216$ (100%, M^+), 187 (83, $\text{M}^+ - \text{CHO}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.59 Gef. C 66.52 H 5.53 N 12.92

Reaktion von Ethenylphenylsulfon (3) mit 2-Pyrrolcarbaldehyd

Variante A: Zur Lösung von 3.00 g (17.9 mmol) **3**, 1.70 g (17.9 mmol) des Aldehyds und 0.30 g (0.90 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in 50 ml Toluol fügt man 50 ml 5 N NaOH und läßt unter heftigem Rühren 1 h unter Rückfluß kochen. Die Toluol-Phase wird abgetrennt, mit NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Die Trennung erfolgt durch Mitteldruckchromatographie ($3.4\text{ bar} \cdot \text{cm}^{-2}$) an Kieselgel ($< 0.063\text{ mm}$) mit (A) Toluol/Essigester (10:1). Anschließend wird mit Essigester eluiert. Dieses Eluat wird nochmalig mit (B) Essigester/*n*-Hexan (5:2) getrennt.

1. Fraktion: *5,6-Dihydro-4-(phenylsulfonyl)pyrrolo[2',1':4,5][1,5]diazocino[2,1,8-c,d]pyrrolizin (11)*: Ausb. 0.16 g (5%), Schmp.: Zers. ab 210°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), gelbe Kristalle, $R_F = 0.40$ (Fließmittel A); Ehrlich-Reaktion: in der Kälte braunorange, in der Hitze dunkelbraun. – IR (KBr): 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1300 , 1145 cm^{-1} (SO_2). – MS: $m/e = 351$ (8%), 350 (45), 349 (78), 348 (100, M^+), 207 (10, $\text{M}^+ - \text{PhSO}_2$), 112 (17).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (348.4) Ber. C 68.94 H 4.63 N 8.04 Gef. C 69.08 H 4.40 N 7.73

2. Fraktion: *1-[2-(Phenylsulfonyl)ethyl]-2-pyrrolcarbaldehyd (8)*: Ausb. 0.43 g (27%), Schmp. 88°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan), $R_F = 0.35$ (Fließmittel A); Ehrlich-Reaktion: in der Hitze hellrot. – IR (KBr): 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1320 , 1155 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.65$ (t; 2H), 4.65 (t; 2H), 6.17 (dd; 1H), 6.85 (dd; 1H), 7.00 (m; 1H), 7.30–8.00 (Ph; 5H), 9.37 (s;

1 H). – MS: $m/e = 263$ (18%, M^+), 235 (25, $M^+ - CO$), 170 (74, $M^+ - C_5H_3NO$), 122 (57, $M^+ - PhSO_2$).

$C_{13}H_{13}NO_3S$ (263.2) Ber. C 59.31 H 4.98 N 5.32 Gef. C 59.22 H 4.98 N 5.29

3. Fraktion: 2-(Phenylsulfonyl)-3,3-bis[2-(phenylsulfonyl)ethyl]-3H-pyrrolizin (**12**): Ausb. 14 mg (0.4%), Schmp. 235–238 °C (aus Methanol), farblose Kristalle, $R_F = 0.72$ (Fließmittel B); Ehrlich-Reaktion: rot; Fluoreszenz: hellblau. – IR (KBr): 1280, 1125 cm^{-1} (SO_2). – MS: $m/e = 581$ (100%, M^+).

$C_{29}H_{27}NO_6S_3$ Ber. 581.100 Gef. 581.101 (MS)

4. Fraktion: 6-(Phenylsulfonyl)-5-[2-(phenylsulfonyl)ethyl]-3-[[1-[2-(phenylsulfonyl)ethyl]-2-pyrrolyl]methyl]pyrrolizin (**13**): Ausb. 0.13 g (3%) (aus CH_2Cl_2/n -Pentan), beim Erhitzen Dunkelfärbung, bis 300 °C noch nicht geschmolzen, $R_F = 0.58$ (Fließmittel B); Ehrlich-Reaktion: hellviolett. – IR (KBr): 3130, 3095, 3060 (=C–H), 2955, 2920, 2900 (–C–H), 1310, 1150 cm^{-1} (SO_2). – MS: $m/e = 658$ (4%, M^+), 583 (5), 581 (24), 516 (39), 439 (8), 413 (15), 374 (36), 297 (21), 271 (79), 246 (100), 233 (55), 218 (95), 206 (34).

$C_{34}H_{30}N_2O_6S_3$ (658.8) Ber. C 61.99 H 4.59 N 4.25 Gef. C 61.55 H 4.63 N 4.12

Variante B: Man setzt 4.00 g (23.8 mmol) **3**, 6.80 g (71.6 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd und 0.40 g (1.2 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat nach der Vorschrift in Variante A um.

1. Fraktion: Ausb. 0.41 g (10%) **11**.

2. Fraktion: Ausb. 0.30 g (5%) **8**.

Variante C: Man setzt 1.00 g (6.0 mmol) **3**, 0.57 g (6.0 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd und 0.10 g (0.30 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat nach Variante A um; jedoch wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 1.10 g (70%) **8**.

1-Butyl-2-pyrrolcarbaldehyd (**7b**): Zur Lösung von 1.00 g (3.8 mmol) **8** und 1.30 g (3.8 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat in 200 ml Toluol fügt man 200 ml 5 N NaOH und kocht unter kräftigem Rühren unter Rückfluß. Nach Aufarbeitung wie bei Variante A, Ausb. 0.12 g (21%), hellgelbes Öl. Laut 1H -NMR-, IR- und Massenspektrum ist **7b** identisch mit der in der Lit.¹⁹ beschriebenen Verbindung.

3-(Phenylsulfonyl)-2H-1-benzopyran (**15**)

Variante A: Zu 0.40 g (3.3 mmol) Salicylaldehyd, unter N_2 in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst, fügt man 0.16 g (6.6 mmol) Natriumhydrid. Nach kurzem Erwärmen wird eine Lösung aus 1.00 g (3.3 mmol) **2a** in 10 ml wasserfreiem Toluol zugegeben und 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete organische Phase wird mit wäßriger NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Ausb. 0.68 g (87%).

Variante B: Zu einer Lösung von 36 mg (0.30 mmol) frisch destilliertem Salicylaldehyd in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid werden unter N_2 14 mg (0.60 mmol) Natriumhydrid gegeben. Man erwärmt 15 min, gibt dann 50 mg (0.30 mmol) **3** hinzu und kocht 6 h unter Rückfluß. Die erkaltete Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden noch dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Ausb. 26 mg (32%), Schmp. 130 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1620, 1590 (C=C), 1290, 1130 cm^{-1} (SO_2). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.9$ (s, 2H), 6.6–8.1 (10H). – MS: $m/e = 272$ (38%, M^+), 131 (62, $M^+ - PhSO_2$), 130 (100, $M^+ - PhSO_2H$).

- 1) ^{1a)} *W. Flitsch* und *U. Krämer*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **22**, 321 (1978), und dort zit. Lit. – ^{1b)} *D. Leaver* und *M. A. Jessep*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1319, 1324. – ^{1c)} *W. Flitsch*, *J. Koszinowski* und *P. Witthake*, *Chem. Ber.* **112**, 2465 (1979).
- 2) *D. J. Robins*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **24**, 247 (1979); *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **41**, 115 (1982).
- 3) *T. Kametani* und *K. Takahashi*, *Heterocycles* **9**, 293 (1978); *R. W. Franck*, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **38**, 1 (1979).
- 4) *T. J. Katz* und *W. H. Okamura*, *Tetrahedron* **23**, 2941 (1967).
- 5) Im allgemeinen scheinen 3*H*-Pyrrolizine stabiler als 1*H*-Isomere zu sein ⁴⁾: *D. Johnson* und *G. Jones*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2517. Interessant ist die hier beschriebene Reaktion des 5-Methyl-2-pyrrolcarbaldehyds mit dem Ethenyltriphenylphosphoniumbromid, die ein Gemisch von 45% 5-Methyl-3*H*-pyrrolizin, 45% 3-Methyl-1*H*-pyrrolizin und 10% 3-Methyl-3*H*-pyrrolizin ergab. 2,3-Benzokondensation stabilisiert das 1*H*-Isomere ³⁾.
- 6) *V. Carelli*, *M. Cardellini* und *F. Morlacchi*, *Ann. Chim. (Rome)* **53**, 309 (1963) [*Chem. Abstr.* **59**, 7463 (1965)].
- 7) ^{7a)} *W. Flitsch* und *R. Heidhues*, *Chem. Ber.* **101**, 3843 (1968). – ^{7b)} *W. Flitsch*, *R. Heidhues* und *H. Paulsen*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1181.
- 8) *J. Schnekenburger* und *H. Vollhard*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **310**, 186 (1977).
- 9) Vorläufige Mitteilung: *D. Leaver*, *D. Skinner*, *W. Flitsch*, *V. Batroff* und *W. Lubisch*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1947.
- 10) *S. Mori*, *M. Wanatabe*, *S. Kajigaeshi* und *S. Kanemas*, *Heterocycles* **4**, 957 (1976).
- 11) *M. Green*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1324.
- 12) *I. Shahak* und *J. Almog*, *Synthesis* **1969**, 170; *M. Mikolajczyk*, *S. Grzezczak*, *W. Midura* und *A. Zatorski*, *Synthesis* **1975**, 278.
- 13) *E. Pretsch*, *T. Clerk*, *J. Seibl* und *W. Simon*, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, H 360, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- 14) *M. P. Savage* und *S. Triplett*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 591.
- 15) *T. Agawa*, *H. Suganuma* und *T. Minami*, *Chem. Lett.* **1978**, 285.
- 16) *V. Batroff*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1982.
- 17) *W. Flitsch* und *W. Lubisch*, *Chem. Ber.* **115**, 1547 (1982).
- 18) *G. R. Clemo* und *G. R. Ramage*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 49; *M. F. Fegley*, *N. H. Bortnick* und *C. H. McKeever*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4144 (1957); *R. Neidlein* und *G. Jeromin*, *Chem. Ber.* **115**, 714 (1982).
- 19) *T. Reichstein*, *Helv. Chim. Acta* **13**, 349 (1930).
- 20) *W. Lubisch*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 21) *M. F. Semmelhack*, *J. C. Tomesch*, *M. Czarny* und *S. Boettger*, *J. Org. Chem.* **43**, 1259 (1978).

[219/83]