

147. Übergangsmetall-katalysierte Additionsreaktionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen und Acetylen-carbonsäureestern

von Akira Inada¹⁾ und Heinz Heimgartner²⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(18. III. 82)

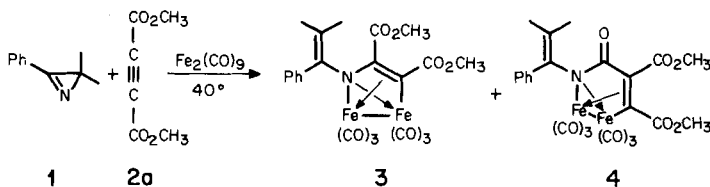
Transition Metal Catalyzed Addition Reactions of 3-Phenyl-2*H*-azirines and Alkyl Acetylene Carboxylates

Summary

In the presence of molybdenum hexacarbonyl, the 3-phenyl-2*H*-azirines **1** and **7** react with alkyl acetylene carboxylates **2** via the cleavage of the C,N-double bond to give 2*H*-pyrroles **5** or pyrrole **9** (*Table*), whose structures were deduced from the spectra data, in particular ¹³C-NMR. data. The 2*H*-pyrrole **5a** was also obtained by treatment of a mixture of **1** and **2a** with tungsten hexachloride. A tentative mechanism for the formation of the 2*H*-pyrroles is formulated.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Reaktivität von 2*H*-Azirinen haben wir vor einiger Zeit auch metallcarbonyl-katalysierte Additionsreaktionen mit Acetylenen studiert. Bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1**) mit Diisene-neacarbonyl in Gegenwart von überschüssigem Acetylendicarbon-säure-dimethylester (**2a**) bildeten sich u. a. zwei neue Diisene-hexacarbonylkom-plexe, denen aufgrund von Röntgenstrukturanalysen die Strukturen **3** [1] und **4** [2] zukommen (*Schema 1*). Als Primärschritt dieser Reaktion ist eine Komplexierung des Azirin-N-Atoms, gefolgt von Spaltung der C,N-Einfachbindung unter Aus-bildung eines Vinylnitren-eisentetracarbonyl-Komplexes formuliert worden [1] (vgl. dazu auch [3] und dort zit. Lit.).

Schema 1



¹⁾ Neue Adresse: Pharmaceutical Sciences of Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado, Saitama 350-02, Japan.

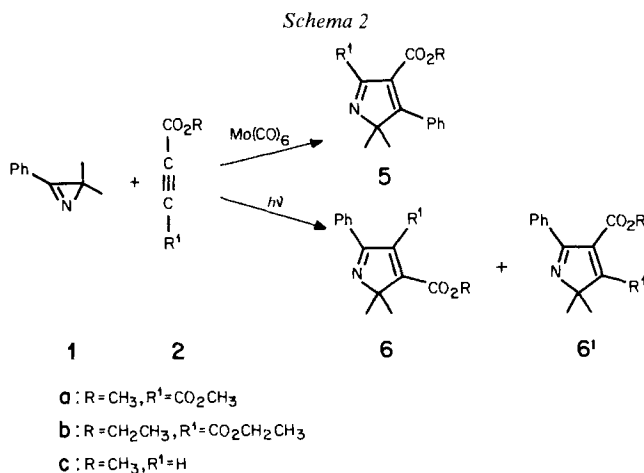
²⁾ Korrespondenzautor.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Umsetzung des Azirins **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von Molybdänhexacarbonyl. Über diese Reaktionen ist schon in einer vorläufigen Mitteilung berichtet worden [4]; die vorliegende Arbeit enthält ergänzende Versuche und den vollständigen experimentellen Teil.

Molybdänhexacarbonyl-induzierte Additionen von 3-Phenyl-2H-azirinen und Acetylcarbonsäureestern. – Eine Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1**) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) sowie $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Molverhältnis *ca.* 1:2:1) in getrocknetem Benzol wurde unter Ar-Atmosphäre drei Tage bei 35–45° gerührt. Nach Filtration und wiederholter Chromatographie an Kieselgel wurde 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-pyrrol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**5a**) in 28% Ausbeute erhalten (*Schema 2, Tab.*). Bei dieser Ringerweiterung vom 3- zum 5-gliedrigen Heterocyclus wird offensichtlich die C,N-Doppelbindung des Azirins **1** gespalten, im Gegensatz zu der in *Schema 1* skizzierten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -katalysierten Additionsreaktion, die unter Spaltung der C,N-Einfachbindung verläuft.

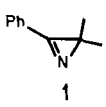

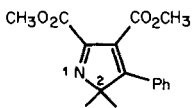

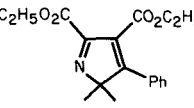

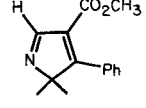
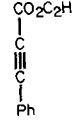
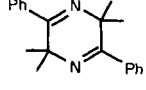
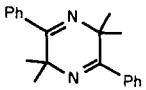
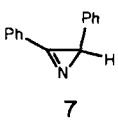
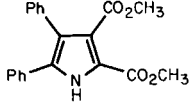
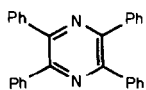
In *Schema 2* ist der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalysierten Additionsreaktion von **1** und **2** die photochemisch induzierte gegenübergestellt, die im Falle von **2a** unter C,C-Bindungsbruch zum 2H-Pyrrol **6a**, einem Isomeren von **5a**, führte [5]. Die zu **5a** analogen 2H-Pyrrole **5b** und **5c** wurden aus dem Azirin **1** und Acetylendicarbonsäure-diäthylester (**2b**) bzw. Propiolsäure-methylester (**2c**) in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gebildet (*Tab.*). Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstand hingegen aus **1** und Phenylpropiolsäure-äthylester (**2d**) kein 2H-Pyrrol; als einziges Produkt wurde das Dimerisierungsprodukt des Azirins isoliert, nämlich 2,2,5,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrazin (**8**) [6].

Bei der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalysierten Reaktion von **1** und Propiolsäure-methylester (**2c**) bildete sich – allerdings in geringer Ausbeute – regioselektiv das 2H-Pyrrol **5c** (*Tab.*); isomere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden³⁾.



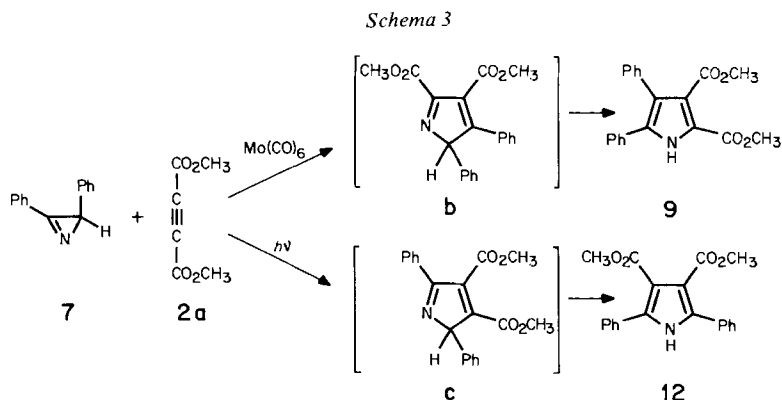
³⁾ Aus dem Reaktionsgemisch wurden neben **5c** geringe Mengen (*E,E*)-2,2'-Oxydiacrylsäure-dimethylester (**11**) [7] isoliert (s. *Exper. Teil*).

Tabelle. Molybdänhexacarbonyl-induzierte Reaktionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Acetylen-carbonsäureestern

2H-Azirin	Acetylen	Produkt	Smp.	Ausbeute [%]	
			5 a	103,5–105°	28
1			5 b	92,5–93°	20
1			5 c	59–61°	5
1			8 [6]	126–127°	7
1	—		8 [6]	126–127°	25
	2a		9 [8]	186–187°	20
7	—		10 [10]	250–251°	18

Die Umsetzung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**7**) mit dem Acetylen **2a** in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ lieferte in 20% Ausbeute 4,5-Diphenylpyrrol-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**9** [8]), ein Isomeres des photochemisch erzeugten Pyrrols **12** [9] (*Schema 3*). Die Bildung von **9** kann in Analogie zur vorangehend beschriebenen Reaktion mit dem Azirin **1** über die primäre Erzeugung des 2,3-Diphenyl-2H-pyrrol-4,5-dicarbonsäure-dimethylesters (**b**) und anschliessende Tautomerie formuliert werden (*Schema 3*).

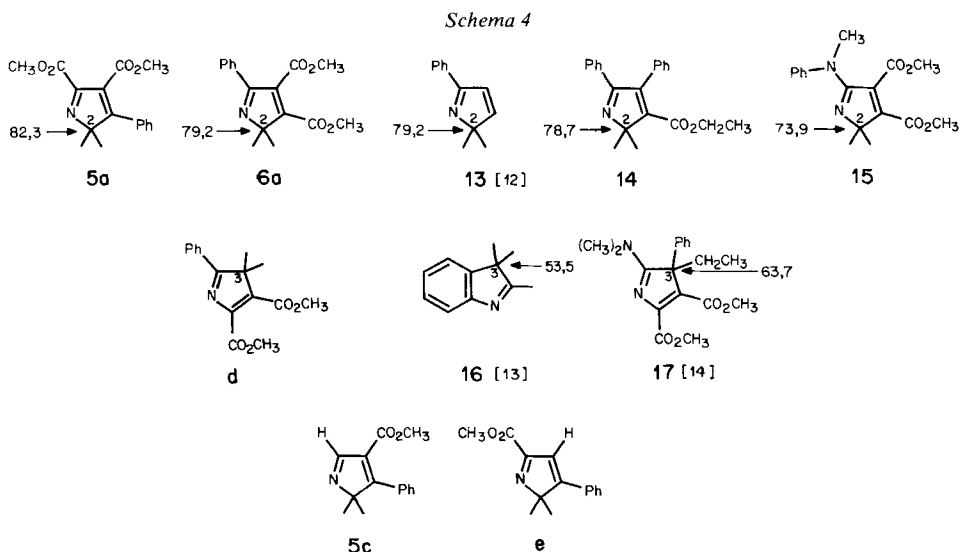
In Abwesenheit der Acetylen-carbonsäureester wurden aus den Azirinen **1** und **7** in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ das schon früher beschriebene Dimere **8** bzw. das «Dehydro-Dimere», nämlich 2,3,5,6-Tetraphenylpyrazin (**10** [10], *Tab.*) erhalten.



Infolge der symmetrischen Strukturen dieser Produkte kann nicht entschieden werden, welche der ursprünglichen Azirinbindungen bei dieser Dimerisierung gebrochen wird⁴⁾.

Die Strukturen der gebildeten (1:1)-Addukte (MS., Elementaranalysen; s. *Exper. Teil*) wurden mit Hilfe der spektroskopischen Daten bestimmt:

Im Falle des (1:1)-Adduktes aus **1** und **2a** liess sich die Struktur des 2H-Pyrrols **6a** durch direkten Vergleich mit dem auf photochemischem Wege hergestellten Material [5] ausschliessen. Zwischen den beiden verbleibenden, alternativen Strukturen **5a** und **d** (Schema 4) liess sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR.-Spektroskopie entscheiden. Während die gemessene chemische Verschiebung von 82,3 ppm für das sp^3 -hybridisierte, quartäre C-Atom gut mit den für das C(2)-Atom der 2H-Pyrrole **13** [12] sowie **6a**, **14** und **15** (s. *Exper. Teil*) ermittelten Werten übereinstimmt (Schema 4), müsste für C(3) im isomeren 3H-Pyrrol **d** ein Signal bei deutlich höherem Feld erwartet werden. So absorbiert C(3) im 2,3,3-Trimethyl-3H-indol (**16**) [13] bei 53,5 ppm und im 3H-Pyrrol **17** [14] (Schema 4) bei



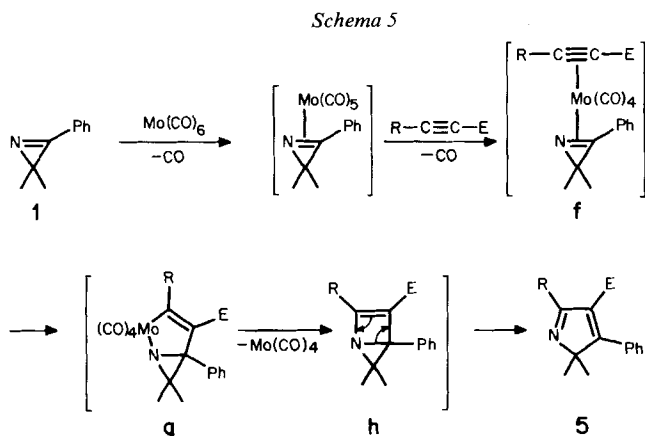
⁴⁾ Ein Bildungsmechanismus unter Spaltung der Azirin-C,C-Bindung ist in [11] postuliert worden.

63,7 ppm. Somit muss dem (1:1)-Addukt aus der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalysierten Reaktion von **1** und **2a** die Struktur **5a** zugeschrieben werden. In Analogie zu den Strukturen **5a** und **5b** kommt dem durch die $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalysierte Reaktion aus **1** und **2c** in nur geringer Ausbeute gebildeten (1:1)-Addukt entweder die Struktur **5c** oder **e** zu (*Schema 4*). Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ermöglicht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Das «Azomethin-H» ($\text{H-C}(5)$) erscheint bei 8,15 ppm, was für die Struktur des 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-pyrrol-4-carbonsäuremethylester (**5c**) spricht. Im isomeren 2*H*-Pyrrol **e** müsste $\text{H-C}(4)$ dagegen bei ca. 7,3 ppm absorbieren (vgl. dazu $\text{H-C}(4)$ in **6c** (*Schema 2*): 7,29 ppm [15]).

Die Struktur des aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**7**) und **2a** gebildeten Pyrrols **9** (*Schema 3*) folgt aus den spektralen Daten und dem Smp.-Vergleich mit dem Literaturwert [8]. Dass es sich nicht um die symmetrische Struktur des 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (**12**) [9] handeln kann, ist aus dem IR.-Spektrum (zwei CO-Banden bei 1735 und 1685 cm^{-1}) und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (zwei CH_3O -Signale bei 3,85 und 3,75 ppm) ersichtlich.

Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von Wolframhexachlorid und Tetrabutylzinn. – Im Laufe unserer Untersuchungen über metall-katalysierte Reaktionen von 2*H*-Azirinen interessierte uns auch der Vergleich der katalytischen Wirkung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und anderen Übergangsmetallen. Aufgrund mechanistischer Überlegungen wurde unter anderem auch Wolframhexachlorid eingesetzt, welches als effizienter Katalysator für Metathesisreaktionen verwendet worden ist [16]⁵⁾. Die Umsetzung des 2*H*-Azirins **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) in Trichloräthylen bei 45–50° lieferte in Gegenwart von $\text{WCl}_6/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ [18] das 2*H*-Pyrrol **5a** in 12% Ausbeute.

Diskussion. – Ein Reaktionsmechanismus für die $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalysierte Bildung von 2*H*-Pyrrolen bzw. Pyrrolen *via* Spaltung der Azirin-C,N-Doppelbindung ist in *Schema 5* vorgeschlagen. Danach bildet das Azirin primär einen Molybdän-pentacarbonyl-Komplex (vgl. z. B. [11] [19]) und anschliessend unter erneutem CO-Verlust zusammen mit dem Acetylen den π -Komplex **f**. Kupplungsreaktion zwischen dem Acetylen und dem Azirin unter Bildung einer C,C-Bindung liefert das Molybdäpyrrolin **g** (vgl. z. B. [20]). Aus diesem entsteht dann unter Dekom-



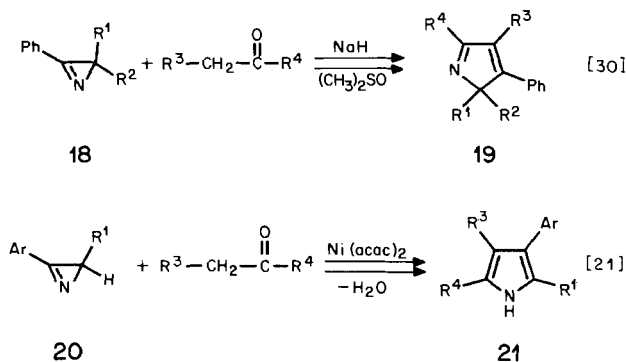
⁵⁾ In einigen Fällen wurde auch $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Katalysator für Metathesisreaktionen eingesetzt [17].

plexierung des 1-Azabicyclopenten **h** bzw. das 2*H*-Pyrrol **5**. Die Bildung des 2*H*-Pyrrols **5a** in Gegenwart von $\text{WCl}_6/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ verläuft wahrscheinlich nach einem ähnlichen Mechanismus. Ebenfalls mit einem analogen Reaktionsverlauf kann die leichte, Ni(II)-katalysierte Bildung von Pyrrolen aus 2*H*-Azirinen und enolisierbaren Ketonen beschrieben werden [21] (*Schema 6*).

Die voranstehend diskutierten Reaktionen zu 2*H*-Pyrrolen und Pyrrolen verlaufen offensichtlich unter Spaltung der ursprünglichen Azirin-C,N-Doppelbindung⁶⁾. Es ist möglich, dass auch die Bildung des Dihydropyrazins **8** und des Pyrazins **10** *via* die gleiche Azirinringöffnung verläuft; allerdings kann mit den bis jetzt vorliegenden Daten die früher postulierte, alternative Bildung der Dimeren unter Spaltung der Azirin-C,C- oder Azirin-C,N-Einfachbindung [11] [19] nicht ausgeschlossen werden.

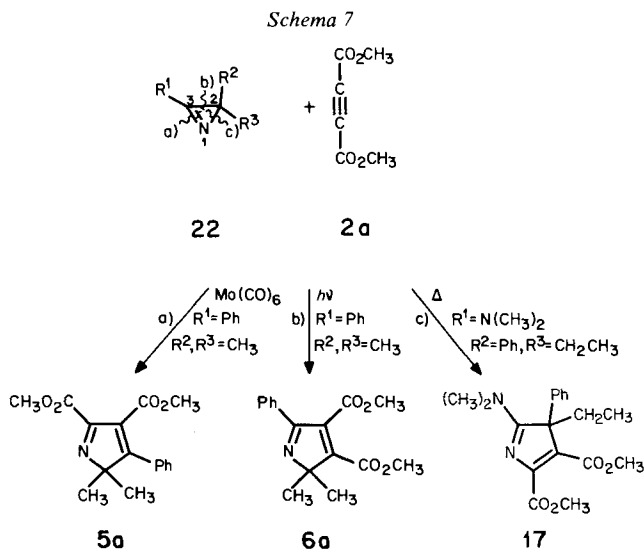
Die Übergangsmetall-katalysierte Umsetzung von 2*H*-Azirinen mit Acetylenen stellt einen neuen Zugang zu 2*H*-Pyrrolen dar. Offenbar handelt es sich bei 2,2-disubstituierten 2*H*-Azirinen ganz allgemein um geeignete Vorläufer für 2*H*-Pyrrole, einen relativ schlecht zugänglichen Heterocyclus-Typ [27]: So führt z. B. die 1,3-dipolare Cycloaddition der aus 2*H*-Azirinen photochemisch erzeugten Nitrilylide mit Acetylenen zu 2*H*-Pyrrolen [5] [15] [28]. Auch die entsprechenden photochemischen Umsetzungen in Gegenwart von Vinylphosphoniumsalzen [12] [29], Vinylsulfonen [12] und α -Äthoxyacrylonitril [12] liefern über einen Additions/Eliminierungsmechanismus 2*H*-Pyrrole. Eine weitere ergiebige Synthese der Heterocyclus vom Typ **19** wurde in der Reaktion von 2,2-disubstituierten 2*H*-Azirinen **18** mit Enolat-Ionen beschrieben [30] (*Schema 6*). Es ist bemerkenswert, dass diese unter Spaltung der Azirin-C,N-Doppelbindung verlaufende, basen-katalysierte Reaktion eine Parallele zur Ni(II)-katalysierten Umsetzung von 2*H*-Azirinen mit enolisierbaren Ketonen [21] darstellt (*Schema 6*, **20-21**).

Schema 6



⁶⁾ Unter der Einwirkung von Übergangsmetallkomplexen kann jede der drei Azirinbindungen gebrochen werden: So erfolgt z. B. die Spaltung der C,N-Doppelbindung ausser bei den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen auch in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [22], während in 2-Formyl-, 2-Imino- und 2-Vinylazirinen bei der Umsetzung mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ die Spaltung der C,C-Bindung eintritt [19]. Bevorzugt ist aber offenbar die Spaltung der C,N-Einfachbindung, die durch Fe- [1] [23], Rh- [24] und Pd-Komplexe [25] [26] bewirkt wird.

Schliesslich sind in *Schema 7* die drei verschiedenen Azirin-Ringöffnungen einander am Beispiel der Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) gegenübergestellt. Die Reaktion in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ führt unter Spaltung der N(1),C(3)-Bindung des Azirins **22** (Weg a) zu 2*H*-Pyrrol-4,5-dicarbonsäure-Derivaten vom Typ **5**, Photolyse liefert unter Ringöffnung zwischen C(2) und C(3) (Weg b)) die zu **5** isomeren 2*H*-Pyrrol-3,4-dicarbonsäure-Derivate **6** [5] und die rein thermische Umsetzung des 2-Äthyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2*H*-azirins ergibt unter Spaltung der N(1),C(2)-Bindung das 3*H*-Pyrrol-4,5-dicarbonsäure-Derivat **17** [14].



Die in der vorliegenden, von Herrn Prof. Dr. *Hans Schmid*[†] angeregten Arbeit beschriebenen Versuche sind im Jahre 1977 ausgeführt worden.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für die Aufnahme der Spektren und die Ausführung der Analysen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie der *F. Hoffmann-LaRoche & Co. AG*, Basel sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei ca. 12 Torr, Destillationen kleiner Substanzmengen in einem Kugelrohr (Luftbadtemp.). Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an *Polygram*-Kieselgel-Folien, präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an Kieselgel-60-*F*₂₅₄-Fertigplatten der Firma *Merck*. Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (*Merck*). Smp. wurden auf einem *Mettler-FP-2*-Gerät bestimmt. – UV.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in Methanol, Angabe von λ_{max} in nm ($\log \epsilon$). – IR.-Spektren in KBr, Angaben in cm^{-1} . – ¹H-NMR.-Spektren in CDCl_3 bei 60 oder 100 MHz, ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *m* = Multipllett. – Massenspektren (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV, Angabe der Pike in *m/z* (rel.-%).

1. Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1**) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Eine Suspension von 1,0 g (6,9 mmol) **1**, 2,0 g (14 mmol) **2a** und 1,8 g

(6,8 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 10 ml trockenem Benzol wurde 3 Tage bei 35–45^o) unter Ar gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde i. RV. eingedampft und an Kieselgel mit Benzol und dann mit Benzol/Äther 1:1 chromatographiert. Die (Benzol/Äther)-Fraktion wurde eingedampft, mit Benzol/Aceton 95:5 erneut chromatographiert und aus Äther umkristallisiert: 560 mg (28,4% bzgl. **1**) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-pyrrol-4,5-dicarbon-säure-dimethylester (**5a**), farblose Plättchen vom Smp. 103,5–105° (Äther). – UV.: 293 (3,57), 227 (3,58); min. 260 (3,47). – IR.: 2990, 2980, 2960, 1750 (Ester-CO), 1715 (Ester-CO), 1625, 1558, 1495, 1445, 1380, 1370, 1325, 1240, 1210, 1175, 1160, 1060. – ¹H-NMR.: 7,55–7,05 (*m*, 5 arom. H); 4,01 und 3,71 (2 *s*, 2 CO₂CH₃); 1,50 (*s*, (CH₃)₂C). – ¹³C-NMR.: 177,0 (*s*, C(5)); 163,6, 162,7 und 160,7 (3 *s*, 2 CO₂CH₃ und C(3)); 132,7 (*s*, arom. C); 128,8, 128,3 und 126,9 (3 *d*, arom. C); 126,9 (*s*, C(4)); 82,3 (*s*, C(2)); 52,8 und 52,0 (2 *qa*, 2 CO₂CH₃); 22,3 (*qa*, (CH₃)₂C). – MS.: 287 (60, M⁺), 272 (100), 256 (14), 240 (13), 228 (7), 212 (10), 129 (8), 128 (16), 127 (12), 105 (60). – Osmometrische Mol.-Gew.-Bestimmung (CHCl₃): Gefunden 297.

C₁₆H₁₇NO₄ (287,30) Ber. C 66,86 H 5,96 N 4,88% Gef. C 66,58 H 5,91 N 5,10%

2. Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester (**2b**) in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Wie in Kap. 1 beschrieben, wurden 0,7 g (4,8 mmol) **1**, 1,6 g (9,6 mmol) **2b** und 1,3 g (4,8 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 10 ml Benzol bei 35–45° umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Aceton 97:3 chromatographiert. Umkristallisation aus Hexan/Äther ergab 307 mg (20,2%) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-pyrrol-4,5-dicarbon-säure-diäthylester (**5b**), farblose Plättchen vom Smp. 92,5–93° (Hexan/Äther). – UV.: 292 (3,67), 228 *S* (3,72); min. 267 (3,58). – IR.: 2990, 2980, 2940, 1745 (Ester-CO), 1715 (Ester-CO), 1630, 1560, 1492, 1447, 1380, 1345, 1315, 1245, 1195, 1180, 1160, 1060. – ¹H-NMR.: 7,6–7,05 (*m*, 5 arom. H); 4,41 und 4,11 (2 *qa*, *J* = 7, 2 CO₂CH₂CH₃); 1,46 (*s*, (CH₃)₂C); 1,41 und 1,07 (2 *t*, *J* = 7, 2 CO₂CH₂CH₃). – ¹³C-NMR.: 177,3 (*s*, C(5)); 162,9, 162,6 und 161,2 (3 *s*, 2 CO₂CH₂CH₃ und C(3)); 133,0 (*s*, arom. C); 128,6, 128,2 und 126,9 (3 *d*, arom. C); 127,2 (*s*, C(4)); 82,1 (*s*, C(2)); 62,0 und 60,9 (2 *t*, 2 CO₂CH₂CH₃); 22,1 (*qa*, (CH₃)₂C); 14,1 und 13,7 (2 *qa*, 2 CO₂CH₂CH₃). – MS.: 315 (31, M⁺), 286 (100), 270 (11), 240 (14), 212 (11), 129 (10), 128 (18), 127 (12), 105 (59).

C₁₈H₂₁NO₄ (315,36) Ber. C 68,55 H 6,71 N 4,44% Gef. C 68,79 H 6,58 N 4,70%

3. Umsetzung von **1** mit Propiolsäuremethylester (**2c**) in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. In Analogie zu den in Kap. 1 und 2 beschriebenen Reaktionen wurde eine Suspension von 1,5 g (10,3 mmol) **1**, 1,7 g (20,2 mmol) **2c** und 2,7 g (10,3 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 10 ml Benzol 60 Std. bei 35–45° unter Ar gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde zuerst mit Aceton/Hexan 1:9 und dann mit Aceton/Hexan 1:4 an Kieselgel chromatographiert. Die mit Aceton/Hexan 1:4 erhaltenen Fraktionen wurden eingedampft und mittels präp. DC. (Kieselgel, CHCl₃) nachgereinigt. Umkristallisation aus Hexan lieferte 108 mg (5%) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-pyrrol-4-carbonsäure-methylester (**5c**), farblose Plättchen vom Smp. 59–61° (Hexan). – UV. (Hexan): 280 Sch. (3,59), 251 (3,60), 230 *S* (3,55). – IR.: 2970, 2920, 1710 (Ester-CO), 1630, 1596, 1485, 1458, 1435, 1375, 1355, 1288, 1245, 1170, 1125, 1005. – ¹H-NMR. (CCl₄): 8,15 (*s*, H–C(5)); 7,5–7,0 (*m*, 5 arom. H); 3,60 (*s*, CO₂CH₃); 1,32 (*s*, (CH₃)₂C). – MS.: 229 (100, M⁺), 214 (8), 198 (33), 171 (12), 170 (58), 129 (31), 128 (15).

C₁₄H₁₅NO₂ (229,27) Ber. C 73,34 H 6,59 N 6,11% Gef. C 73,14 H 7,09 N 5,88%

Aus den mit Aceton/Hexan 1:9 erhaltenen Fraktionen wurden nach Umkristallisation aus Hexan 40 mg (2,1%) (E,E)-3,3'-Oxydiacrylsäure-dimethylester (**11**) [7] als farblose Nadeln vom Smp. 154–155° erhalten. – UV.: 251,5 (4,11). – IR.: 3100, 2970, 1725 (Ester-CO), 1640 (C=C), 1445, 1345, 1235, 1210, 1150, 1110, 975, 865, 855. – ¹H-NMR.: 7,60 (*d*, *J* = 12, H–C(2)); 5,67 (*d*, *J* = 12, H–C(3)); 3,77 (*s*, CO₂CH₃). – MS.: 186 (16, M⁺), 155 (32), 123 (20), 116 (48), 111 (28), 87 (76), 85 (100).

4. Umsetzung von **1** mit Phenylpropiolsäureäthylester (**2d**) in Gegenwart von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Eine Suspension von 1,5 g (10,3 mmol) **1**, 3,5 g (20,1 mmol) **2d** und 1,5 g (5,7 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 10 ml Benzol wurde 3 Tage bei 30–35° und weitere 3 Tage bei 80–90° unter Ar gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei 100–105°/10⁻³ Torr destilliert, wobei 3,4 g **1/2d** erhalten wurden. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol und dann mit Äther lieferte als einziges Produkt 102 mg (6,8%)

7) Bei dieser Temp. war der grösste Teil des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Benzol gelöst.

2,2,5,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrazin (**8**) [6], das durch direkten Vergleich mit dem in Kap. 5 beschriebenen Material identifiziert wurde (DC., Misch-Smp., IR.).

5. *Reaktion von 1 in Gegenwart von Mo(CO)₆*. Eine Suspension von 0,5 g (3,5 mmol) **1** und 1,0 g (3,8 mmol) Mo(CO)₆ in 7 ml Benzol wurde 5 Tage bei 45–50° unter Ar gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation bei 100°/10⁻³ Torr wurden 152 mg **1** zurückerhalten. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol und anschliessend mit Äther lieferte 127 mg (25,4%; 36,5% bzgl. umgesetztem **1**) **8** [6], farblose Plättchen vom Smp. 126–127° (Hexan). – UV.: 222 (3,61). – IR.: 3050, 3000, 2950, 2930, 1630, 1580, 1448, 1385, 1365, 1282, 1177, 1168, 1010, 780, 720, 710, 705. – ¹H-NMR.: 7,6–7,2 (schmales *m*, 10 arom. H); 1,51 (*s*, 2 (CH₃)₂C). – ¹³C-NMR.: 171,6 (C(3), C(6)); 140,3, 128,2, 128,0 und 127,4 (arom. C); 56,7 (C(2), C(5)); 29,2 (2 (CH₃)₂C). – MS. (20 eV): 290 (2, *M*⁺), 260 (4,5), 259 (6), 187 (100), 172 (58), 131 (35), 116 (12), 115 (14), 104 (15), 103 (17), 91 (18).

C₂₀H₂₂N₂ (290,39) Ber. C 82,72 H 7,64 N 9,65% Gef. C 82,49 H 7,42 N 9,68%

6. *Umsetzung von 1 mit 2a in Gegenwart von WCl₆/(C₄H₉)₄Sn*. Eine Lösung von 0,5 g (3,5 mmol) **1**, 1,0 g (7,0 mmol) **2a**, 0,1 g (0,3 mmol) Tetrabutylzinn und 0,1 g (0,25 mmol) WCl₆ in 20 ml Trichloräthylen wurde 24 Std. bei 45–50° unter Ar gerührt. Filtration, Waschen des Rückstandes mit Aceton, Eindampfen der Acetonphasen, Chromatographie an Kieselgel mit Methanol/Benzol 3:97 und Nachreinigung mittels präp. DC. (CHCl₃) ergaben 120 mg (12%) **5a**, das durch direkten Vergleich mit dem in Kap. 1 beschriebenen Material identifiziert wurde (DC., Misch-Smp., IR.).

7. *Umsetzung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (7) mit 2a in Gegenwart von Mo(CO)₆*. Eine Suspension von 1,0 g (5,2 mmol) **7**, 1,4 g (9,9 mmol) **2a** und 1,3 g (5,2 mmol) Mo(CO)₆ in 10 ml Benzol wurde 62 Std. bei 45–50° unter Ar gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel nacheinander mit Benzol, Äther und CHCl₃ chromatographiert. Die Benzolfraction enthielt 212 mg **7**, die Ätherfraction ergab nach Abdampfen von überschüssigem **2a** und Umkristallisation des Rückstandes aus Äther 360 mg (20,4%; 26,2% bzgl. umgesetztem **7**) **4,5-Diphenylpyrrol-2,3-dicarbon säure-dimethylester (9)** [8], farblose Nadeln vom Smp. 186–187° (Äther). – UV.: 297 (4,07), 233 (4,07); min. 261 (3,89). – IR.: 3295 (NH), 3070, 3030, 3005, 2960, 1735 (Ester-CO), 1685 (Pyrrol), 1610, 1520, 1482, 1455, 1447, 1424, 1355, 1318, 1295, 1255, 1220, 1205, 1176, 1105, 1070, 995, 947, 775, 705, 695. – ¹H-NMR.: 9,50 (*br. s*, HN; austauschbar mit D₂O); 7,4–7,2 (schmales *m*, 5 arom. H); 3,85 und 3,75 (2 *s*, 2 CO₂CH₃). – MS.: 335 (69, *M*⁺), 303 (100), 272 (16), 271 (10), 270 (19), 245 (22), 244 (18), 218 (11), 217 (41), 216 (27), 215 (15), 214 (24), 189 (22), 178 (19), 107,5 (17), 105 (10), 94,5 (12).

C₂₀H₁₇NO₄ (335,34) Ber. C 71,63 H 5,11 N 4,18% Gef. C 71,49 H 5,27 N 3,94%

8. *Reaktion von 7 in Gegenwart von Mo(CO)₆*. Eine Suspension von 0,3 g (1,6 mmol) **7** und 0,6 g (2,3 mmol) Mo(CO)₆ in 7 ml Benzol wurde 65 Std. unter N₂ auf 45–55° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung und präp. DC. an Kieselgel mit Hexan wurden 100 mg **7** und 56 mg (18%; 27% bzgl. umgesetztem **7**) **2,3,5,6-Tetra phenylpyrazin (10)** [10] isoliert. Letzteres wurde durch direkten Vergleich (DC., Misch-Smp., IR.) mit authentischem Material identifiziert.

9. ¹³C-NMR.-Spektren von 2H-Pyrrolen. – 9.1. *2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3,4-dicarbon säure-dimethylester (6a)* [5]. – ¹³C-NMR.: 165,4, 165,1, 161,5 und 159,9 (2 CO₂CH₃, C(3), C(5)); 137,3 (C(4)); 133,0, 130,4, 128,5 und 127,5 (arom. C); 79,3 (C(2)); 52,6 und 52,2 (2 CO₂CH₃); 22,9 ((CH₃)₂C).

9.2. *2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2H-pyrrol-3-carbonsäureäthylester (14)* [15]. – ¹³C-NMR.: 169,2, 163,2 und 157,0 (CO₂CH₂CH₃, C(3), C(5)); 144,5 (C(4)); 133,7, 133,6, 129,4, 128,8, 128,6, 127,8 und 127,6 (arom. C); 78,8 (C(2)); 60,3 (CO₂CH₂CH₃); 23,6 ((CH₃)₂C); 13,7 (CO₂CH₂CH₃).

9.3. *5-(N-Methylanilino)-2,2-dimethyl-2H-pyrrol-3,4-dicarbon säure-dimethylester (15)* [28]. – ¹³C-NMR.: 163,9, 161,8, 159,6 und 158,9 (2 CO₂CH₃, C(3), C(5)); 144,9 (arom. C); 133,7 (C(4)); 129,0 und 126,0 (arom. C); 73,9 (C(2)); 52,0 und 51,6 (2 CO₂CH₃); 41,3 (CH₃N); 24,6 ((CH₃)₂C).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Nakamura, K. Bachmann, H. Heimgartner, H. Schmid & J.J. Daly, *Helv. Chim. Acta* 61, 589 (1978).
- [2] A. Inada, Y. Nakamura, H. Heimgartner & J.J. Daly, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] H. Alper & J.E. Prickett, *Inorg. Chem.* 16, 67 (1977); H. Alper, *Israel J. Chem.* 21, 203 (1981).
- [4] A. Inada, H. Heimgartner & H. Schmid, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2983.

- [5] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W.E. Oberhänkli*, *Helv. Chim. Acta* 59, 2149 (1976).
- [6] *D.G. Farnum & G.R. Carlson*, *Synthesis* 1972, 191.
- [7] *E. Wenkert, K.A.H. Adams & C.L. Leicht*, *Can. J. Chem.* 41, 1844 (1963).
- [8] *J.B. Hendrickson, R. Rees & J.F. Templeton*, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 107 (1964).
- [9] *H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 55, 745 (1972); *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1945 (1973).
- [10] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 55, 748 (1972).
- [11] *H. Alper & S. Wollowitz*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3541 (1975).
- [12] *U. Widmer, N. Gakis, B. Arnet, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Chimia* 30, 453 (1976); vgl. auch *W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 59, 1018 (1976).
- [13] *V. Dave, J.B. Stothers & E.W. Warnhoff*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4229.
- [14] *M. Henriët*, Dissertation Université Catholique de Louvain 1979.
- [15] *U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann*, *Helv. Chim. Acta* 60, 687 (1977).
- [16] *N. Calderon, J.P. Lawrence & E.A. Ofstead*, *Adv. Organomet. Chem.* 17, 449 (1979); *T.J. Katz*, *ibid.* 16, 283 (1977); *T.J. Katz & S.J. Lee*, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 422 (1980) und dort zit. Lit.
- [17] *A. Mortreux & M. Blanchard*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 786; *G.S. Lewandos & R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7087 (1971).
- [18] *R.H. Grubbs & C.R. Hoppin*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 634; *K. Ichikawa & K. Fukuzumi*, *J. Org. Chem.* 41, 2633 (1976).
- [19] *H. Alper, J.E. Prickett & S. Wollowitz*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4330 (1977).
- [20] *R. Noyori*, in 'Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis', Herausgeber H. Alper, Vol. I, Academic Press, New York 1976, S. 83; *K.M. Nicholas, M.O. Nestle & D. Seyferth*, in 'Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis', Herausgeber H. Alper, Vol. II, Academic Press, New York 1978, S. 1; *T. Matsuda, N. Sasaki & T. Higashima*, *Macromolecules* 8, 717 (1975); *R.J. Haines & G.J. Leigh*, *Chem. Soc. Rev.* 4, 155 (1975).
- [21] *P.F. dos Santos Filho & U. Schuchardt*, *Angew. Chem.* 89, 672 (1977).
- [22] *H. Alper & J.E. Prickett*, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2589.
- [23] *H. Alper & J.E. Prickett*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 191.
- [24] *T. Sakakibara & H. Alper*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 458.
- [25] *K. Isomura, K. Uto & H. Taniguchi*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 664.
- [26] *H. Alper, Ch. P. Perera & F.R. Ahmed*, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1289 (1981).
- [27] *J.M. Patterson*, *Synthesis* 1976, 281.
- [28] *K. Dietliker*, Dissertation Universität Zürich 1980; vgl. auch *K. Dietliker, W. Stegmann & H. Heimgartner*, *Heterocycles* 14, 929 (1980).
- [29] *N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 57, 1403 (1974).
- [30] *A. Laurent, P. Mison, A. Nafii & N. Pellissier*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4511; *A. Padwa & Y. Kul-karni*, *ibid.* 1979, 107.