

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 14. Mitt.¹

Interkonversionsprozesse bei Arylmethylidenpyrrolinonen;
ein Spezialfall
atropisomerer, sterisch gehinderter Styrole*

Von

Heinz Falk, Otmar Hofer und Alfred Leodolter

Organisch-chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1975)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XIV.: Interconversion Processes of Arylmethylidenpyrrolinones—a Special Case of Atropisomerism in Sterically Hindered Styrenes

Starting from a chiral substituted benzaldehyde diastereomeric arylmethylidenpyrrolinones were accessible. The geometrical structures of the corresponding isomers were investigated by lanthanide ion induced shift technique and UV spectroscopy. By equilibration studies, D-NMR measurements and kinetic data a complete picture of the various ground state enthalpy differences as well as the activation energies of the transition paths was gained.

The results are in accord with the barriers determined for two simple model derivatives belonging to the class of atropisomeric sterically hindered styrenes.

Problematik

Die konformationsanalytische Untersuchung von Gallenpigmenten steht heute erst am Beginn. Ausgehend vom Konzept der detaillierten Untersuchung überschaubarer Partialstrukturen wollen wir versuchen, einen Einblick in die geometrischen und energetischen Verhältnisse dieser Systeme zu gewinnen. Eine solche Partialstruktur, wie sie z. B. im Bilirubin anzutreffen ist, stellen Pyromethenone bzw. vereinfacht Arylmethylidenpyrrolinone dar. Das Studium der Interkonversionsprozesse zwischen Konformeren einerseits und geometrischen Isomeren dieser Modellverbindungen andererseits sollte zu einem quantitativen

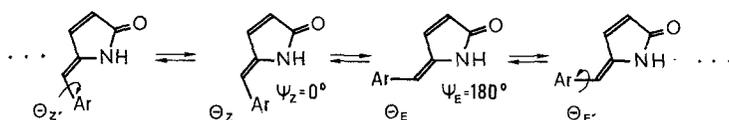
* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

Bild der Konformationszustände führen (dies ist in Hinblick auf projektierte Kraftfeldrechnungen an diesen Strukturen von besonderem Interesse). In dieser Mitteilung soll deshalb für einen speziellen Fall ein möglichst vollständiges Energiediagramm aller Konversionsreaktionen und Gleichgewichte erstellt werden.

Voraussetzungen — Methodik

Um sämtliche Gleichgewichts- und Konversionsenergien sowie die Geometrie der beteiligten Species untersuchen zu können, müssen im Modellsystem für diese Vorgänge geeignete Monitorprotonen (in Hinblick auf die Kernresonanzmethodik) vorliegen. Die möglichen Zustände und Gleichgewichtseinstellungsprozesse bei Arylmethylenpyrrolinonen lassen sich in zwei Gruppen teilen: 1. Die Rotation um die Aryl—Methin-Bindung ($\theta_Z, \theta_Z', \dots; \theta_E, \theta_E', \dots$; Atropisomerie) und 2. Isomerisierungsprozesse an der exocyclischen Doppelbindung (ψ_Z, ψ_E) — vgl. Schema 1.

Schema 1

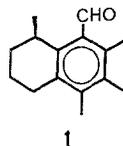


Diese beiden Prozesse können zwanglos auf allgemeinere Vorgänge, nämlich auf die gehinderte Rotation des Arylrestes in substituierten, atropisomeren Styrolen und auf die Isomerisierung polar substituierter CC-Doppelbindungen zurückgeführt werden. Für den letzteren Problemkreis liegt eine umfangreiche Literatur vor². Im speziellen Fall der Arylmethylenpyrrolinone konnte in der vorigen Mitteilung¹ ausführlich belegt werden, daß es sich um einen thermisch verlaufenden, polaren Mechanismus handelt. Wir wollen deshalb die korrespondierenden Energiewerte im Rahmen dieser Untersuchung als ergänzendes Beispiel verstanden wissen, das im Interesse des Gesamtbildes gewonnen wurde.

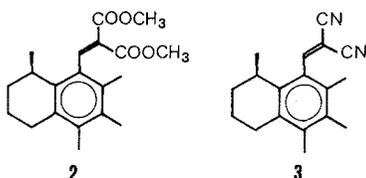
Über die gehinderte Rotation atropisomerer, substituierter Styrole liegen neben den Pionierarbeiten von Adams³, der zeigen konnte, daß manche Strukturtypen in optische Antipoden spaltbar sind und diese unter bestimmten Bedingungen racemisieren, quantitative Daten nur spärlich vor⁴.

Für die einfache Messung der damit zusammenhängenden Energiewerte war an die Modellverbindung als weitere Forderung jene nach diastereomeren Protonen zu stellen, wobei die Unterschiede der Diastereomeren hinsichtlich ihrer freien Enthalpie gering sein sollten.

So ist gewährleistet, daß sich die Besetzungszahlen der einzelnen Rotameren nicht zu sehr voneinander unterscheiden, was ja das Auswertungsverfahren bei dynamischen Kernresonanzmethoden⁵ stark vereinfacht. Dies trifft für Verbindungen zu, die durch Kondensation des Aldehyds **1*** mit Substraten mit einer genügend aktivierten Methylgruppe zugänglich sind.



Um Vergleichsdaten zu erhalten und gleichzeitig die Möglichkeiten dieser chiralen Hilfssubstanz zu erkunden, haben wir zunächst zwei einfache Kondensate, die Styrole **2** und **3** untersucht. Deren (*Z*)-situierte Substituenten haben wir etwa gleich groß und wesentlich kleiner, verglichen mit der „kleinen Seite“ des Lactamringes, gewählt (dabei orientierte man sich an den Daten für das (eq)—(ax)-Gleichgewicht substituerter Cyclohexane⁶, wobei für COOCH₃, CN und NH₂ ΔG^R -Werte von 1,27, 0,17 und 1,20 kcal/Mol bekannt sind — die Raumerfüllung des Lactam-NH wurde mit der von NH₂ und damit von COOCH₃ angenähert).



Bei Verbindung **2** beobachtet man zwei Koaleszenzphänomene**:
Das OCH₃-Signal bei höherem Feld gibt aus einem $\Delta \nu = 5,5$ Hz bei $T_C = 218$ K einen Wert von $\Delta G_{218}^\ddagger = 11,5 \pm 0,3$ kcal/Mol für die Rotationsbarriere zwischen den beiden Diastereomeren, in welchen die Styroldoppelbindung *syn* bzw. *anti* zum Methylrest am Cyclohexenring zu liegen kommt (zwischen diesen beiden Species errechnet sich aus der geringfügig unterschiedlichen Signalintensität ein $\Delta G_{200}^\ddagger = 0,2$ kcal/Mol). Das Methylsignal am Cyclohexenring von **2** zeigt das korrespondierende Phänomen bei $T_C = 200$ K ($\Delta \nu = 3,5$ Hz), was einem $\Delta G_{200}^\ddagger = 10,7 \pm 0,3$ kcal/Mol entspricht. Die beiden Werte

* In den Formelbildern ist jeweils ein Antipode dargestellt; die Untersuchungen wurden mit den Racematen ausgeführt.

** Hier und im folgenden haben wir die Daten mit Hilfe der einfachen Beziehung $\Delta G_{T_C}^\ddagger = 4,57 \cdot T_C \cdot [9,97 + \log (T_C/\Delta \nu)]$ ausgewertet⁷.

stimmen befriedigend miteinander überein (vor allem wenn man bedenkt, daß sie über das einfachste Auswertungsverfahren gewonnen wurden).

Das Modellsystem 3 zeigte bis 198 K nur eine kaum nennenswerte Verbreiterung des Methyl-Monitorsignals, was die oben erwähnten Erwartungen erfüllt. Gleichzeitig sind die Ergebnisse für 2 und 3 ein guter Hinweis dafür, daß gegebenenfalls ein Konformationsgleichgewicht der Cyclohexenring-Methylgruppe [(e') = (a')] keine Bedeutung für die vorliegende Untersuchung hat*.

Um zu untereinander vergleichbaren Größen (ΔH^\ddagger , ΔH°) zu kommen, wäre eine Linienformanalyse über einen weiten Temperaturbereich wohl wünschenswert gewesen, jedoch steht der Aufwand und die dabei erreichte Genauigkeit für Gleichgewichte zwischen Rotameren in keinem Verhältnis zur Abschätzung von ΔS^\ddagger und ΔS° mit Hilfe der statistischen Thermodynamik.

Die Inspektion von Molekülmodellen lehrt, daß es für von 1 abgeleitete Styrole praktisch nur einen, ebenfalls chiralen Übergangszustand zwischen den energetisch bevorzugten Rotameren gibt, nämlich jenen, bei dem die Doppelbindung in einer koplanaren *anti*-Anordnung zur Methylgruppe des ankondensierten Ringes liegt. Für die Aktivierungsentropie dieses Vorganges sind deshalb lediglich die Zustandssummen der Rotation von Grund- und Barrieren-Struktur zu berücksichtigen**. Die Rechnung für sämtliche in dieser Untersuchung behandelten Modellsysteme liefert unter dieser Voraussetzung vernachlässigbare ΔS^\ddagger -Werte (um 0,03 Cl). Analog dazu verhält es sich mit ΔS° der Gleichgewichte zwischen den einzelnen Species. Deshalb gilt für sämtliche Werte von ΔG_T^\ddagger und ΔG_T° die Näherung, daß sie mit ΔH^\ddagger bzw. ΔH° gleichzusetzen sind. Dies ist natürlich nicht auf die Isomerisierung an der Doppelbindung, bei der ja eine Bindung im polaren Übergangszustand gelöst wird, anwendbar; in diesem Fall schätzte man E_a und $\log A$ aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei Temperaturen ab, so daß auf diese Weise ($E_a \approx \Delta H^\ddagger$) ein vergleichbarer Energiewert zur Verfügung steht.

Ergebnisse

Die Kondensation von 1 mit 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on lieferte ein Produkt***, dessen Konfiguration (Z) ist, wie die Messung des

* Für den (e') \rightleftharpoons (a')-Prozeß beim 3-Methylcyclohexen ist aus der Lit. ⁸ ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 3,3$ kcal/Mol zu entnehmen.

** Die diesbezüglichen Rechnungen führte man mit dem COORD-Rechenprogramm⁹ aus.

*** Wie die Kondensation des Pyrrolinons mit 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd zeigt, findet diese Reaktion auch mit stark sterisch gehinderten

Kern-*Overhauser*-Effekts zeigte. (Einstrahlen in das Signal der 4ständigen Methylgruppe des Pyrrolinonringes gibt für das Methinproton eine Integralzunahme von 18%; vgl. ¹⁰.) Nach der Photoisomerisierung konnte ein zweites Isomeres (das keinen *Overhauser*-Effekt zeigt) der Konfiguration (*E*) isoliert werden. Weder das (*Z*)- noch das (*E*)-Isomere [(*Z*)-4, (*E*)-4] konnte durch Dünnschicht- oder Hochdruckflüssig-Chromatographie (25°) weiter aufgetrennt werden. Bei Raumtemperatur zeigt das (*Z*)-Isomere ein einziges Dublettsignal für die Methylgruppe am Cyclohexenring, (*E*)-4 dagegen deren zwei. Im folgenden seien die Daten für die Geometrie bevorzugter Zustände, deren Lichtabsorptionseigenschaften und der einzelnen Konversionsprozesse präsentiert und diskutiert.

1. Die Geometrie bevorzugter Konformationszustände von (*Z*)- und (*E*)-4

Zur Untersuchung der geometrischen Verhältnisse haben wir uns bei (*Z*)-4 des bewährten^{11, 12} PDIGM-Verfahrens¹³ zur Auswertung der durch Europium induzierten Verschiebungen von Kernresonanzsignalen (LIS) bedient: Bei der Rotation des Arylteils um die Aryl—Methin-Bindung wird bezüglich des *R*-Faktors ein flaches Minimum bei $\theta = 90^\circ$ und 270° gefunden, das aber hinsichtlich seiner numerischen Größe (um 11%) keine Aussage zuläßt. Dies ist analog zu einem kürzlich behandelten¹⁴ Beispiel. Erst durch Mischen der berechneten Verschiebungen der (diastereomeren) Zustände mit $\theta = 90$ und $90 + 180^\circ$, etc., kommen signifikante Aussagen zustande (die Position des Lanthanidenzentrums für die Berechnung der Verschiebungen rotationsempfindlicher Protonen legte man hierbei auf Grund der Verschiebungen zueinander ortsfester Protonen — CH_3^3 , CH_3^4 , $=\text{CH}$ — und $\text{CH}_3^{4'}$ — fest: $\rho = 62$, $\varphi = 88^\circ$, $r = 2,4 \text{ \AA}$; $R = 2,49\%$). Abb. 1 zeigt, daß man es mit $\theta = 90$ bzw. 80° und einem Mischungsverhältnis der beiden entsprechenden Diastereomeren von 50:50 bzw. 60:40 ($R_{\text{min.}} = 4,02\%$) zu tun hat. Zwischen diesen Zuständen kann nicht signifikant (90%) unterschieden werden, alle anderen Winkelkombinationen (mit Ausnahme von 70 und 100°) und Mischungsverhältnisse sind in Abb. 1 nicht enthalten, da sie jenseits des Ordinatenmaßstabes zu liegen kommen.

Die große Raumerfüllung der Aromatenliganden führt hier also zu einer weitgehend orthogonalen Anordnung zwischen Styrol-Doppelbindung und Arylteil.

Aldehyden statt, wenn auch hiezu z. T. längere Reaktionszeiten nötig sind. Das (*E*)-Derivat wird dabei in den auch bei nicht gehinderten Aldehyden beobachteten¹⁰ Mengen gebildet.

Da im Falle des (*E*)-Derivates schon bei Raumtemperatur die Diastereomeren nicht mehr genügend rasch interkonvertieren, konnten wegen Schwierigkeiten bei der Signalzuordnung beim Verschiebungsexperiment keine verlässlichen Aussagen gewonnen werden. Die Abschätzung der Verdrehung des Arylrestes in (*E*)-4 mit Hilfe des

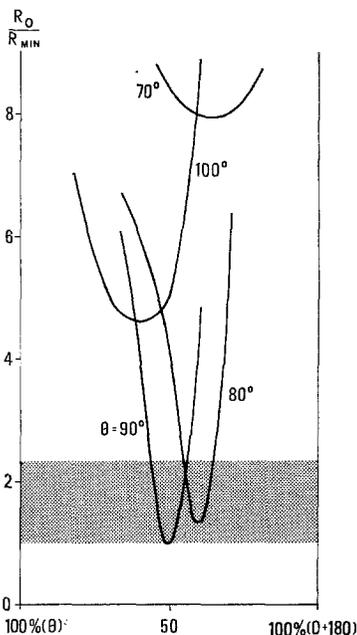


Abb. 1

Ringstromeffekt-Modells¹⁵ gibt Werte um 90° (vgl. hierzu¹²). Aus diesem Befund und vor dem Hintergrund der bisherigen Studien über die Geometrie bevorzugter Konformationen von Arylmethylenpyrrolinonen^{10, 12} ist für (*E*)-4 eine ebenfalls orthogonale Anordnung des Arylrestes gegenüber der Ebene des Lactamringes weitgehend sicher.

2. Lichtabsorption und Geometrie bevorzugter Konformationszustände

Wie die Gegenüberstellung von UV-Spektren und PPP-SCF-LCAO-MO-CI-Rechnungen* für (*Z*)- und (*E*)-4 nahelegt (vgl. hierzu¹²),

* Die Rechnungen führten wir mit dem QCPE-Programm 71/2¹⁶ unter Verwendung der kürzlich mitgeteilten¹² Parameter durch.

liegen beide Systeme mit einer orthogonalen Anordnung der beiden Teilsysteme vor. Um einen Eindruck vom Ausmaß dieses Eingriffs durch die sterische Hinderung in das π -System zu geben, sind in Abb. 2 die UV-Spektren von (*Z*)-4 (—) und einer sterisch weniger gehinderten Struktur [3,4-Dimethyl-5-(4-brom-2-methyl-phenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on¹², $\theta = 40^\circ$] (---) verglichen.

Der Befund aus der UV-Spektroskopie entspricht demnach völlig jenem aus der Anwendung der Lanthaniden-Verschiebungstechnik.

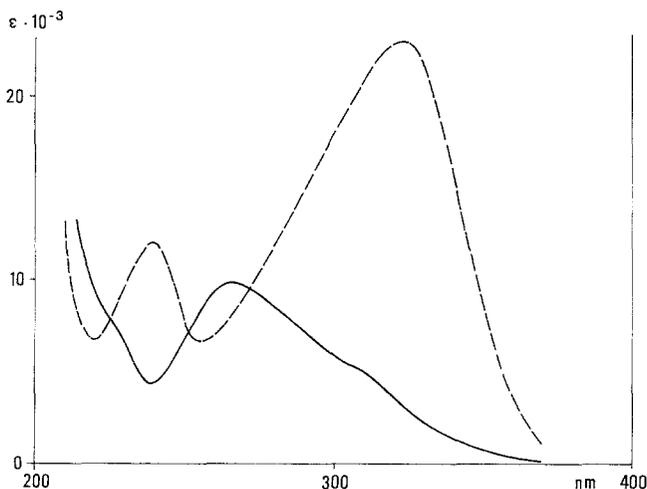


Abb. 2

3. Die Isomerisierungsreaktion an der Aryl-Methin-Bindung

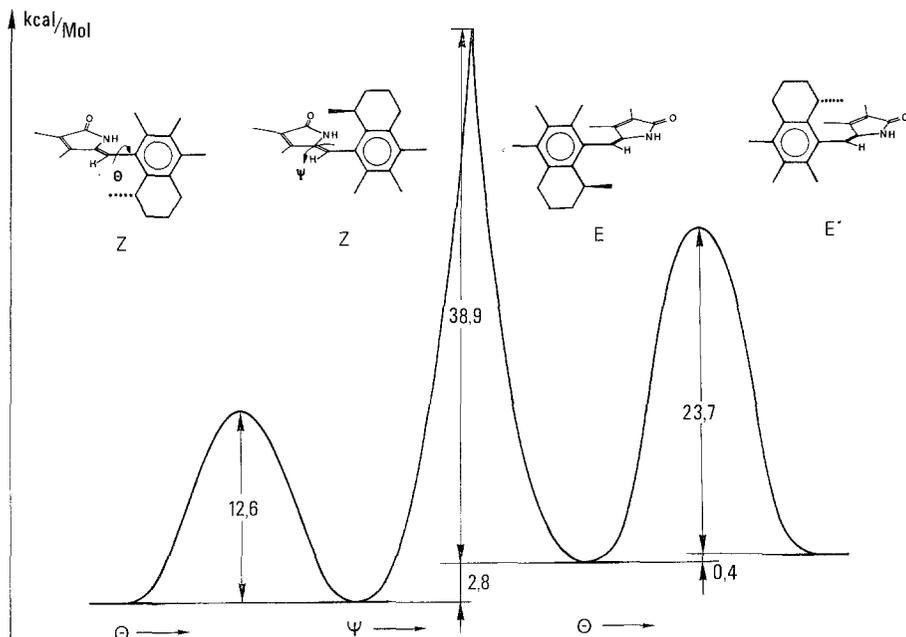
Bei -28°C erhält man für das Signal der Methylgruppe am Cyclohexenring von (*Z*)-4 Koaleszenz ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) der Signale zweier Rotamerer, deren Dubletts ($J = 7\text{ Hz}$) bei -60° $12,5\text{ Hz}$ voneinander entfernt sind. Ihr Intensitätsverhältnis beträgt bei dieser Temperatur $1,0 : 1,0$. Hieraus und aus dem Umstand, daß sowohl ΔS^\ddagger als auch ΔS° vernachlässigbar sind (siehe oben), folgt, daß zwischen den Diastereomeren des (*Z*)-konfigurierten Derivates $\Delta H^\circ = 0 \pm 0,1\text{ kcal/Mol}$ (in bester Übereinstimmung mit dem Lanthaniden-Verschiebungsexperiment, welches als Besetzungsverhältnis bei $+40^\circ$ ja $50 : 50$ lieferte) und für die Rotationsbarriere zwischen diesen Zuständen $\Delta H^\ddagger = 12,6 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$.

Für (*E*)-4 werden bei Raumtemperatur, wie erwähnt, zwei Dubletts ($J = 7\text{ Hz}$) im Abstand von 3 Hz beobachtet; ihr Intensitätsver-

hältnis entspricht einem $\Delta H^\circ = 0,4 \pm 0,1$ kcal/Mol. Koaleszenz tritt bei $+155^\circ\text{C}$ (o-Dichlorbenzol) auf, woraus unter obigen Voraussetzungen ein $\Delta H^\ddagger = 23,7 \pm 0,5$ kcal/Mol folgt.

Bezüglich der Zuordnung der Methylsignale zu den einzelnen Diastereomeren liegt die Vermutung nahe, daß das bei tiefer liegendem Feld auftretende Signal zu jenem Rotameren gehört, bei dem die Methylgruppe näher zum Lactamstickstoff zu liegen kommt.

Schema 2



4. Die (Z)—(E)-Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung

Die Äquilibrierung von (Z)- und (E)-4 in o-Dichlorbenzol bei 177°C führt zu einem Verhältnis der geometrischen Isomeren von 95,8 : 4,2% [(Z) : (E)], woraus ($\Delta S^\circ \approx 0$) $\Delta H^\circ = 2,8 \pm 0,2$ kcal/Mol folgt.

Bei 152 und 177°C erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (E)-4 \rightarrow (Z)-4 in o-Dichlorbenzol (Reaktion erster Ordnung) $1,0 \cdot 10^{-6}$ und $1,3 \cdot 10^{-5}$ sek $^{-1}$. Hieraus errechnet sich $E_a = 38,9 \pm 1$ kcal/Mol und $\log A = 14,0 \pm 2$. Diese Werte sind in vollem Einklang mit den kürzlich für sterisch wenig gehinderte Arylmethylenpyrrolinone gemessenen¹ und belegen einmal mehr, daß bei starker sterischer Hinderung die Aktivierungsenergie erhöht sein kann¹⁷.

5. Die energetischen Gesamtverhältnisse im Modellsystem (*Z*)- und (*E*)-4

In Schema 2 findet sich nun eine Zusammenfassung der einzelnen Enthalpiedifferenzen und Aktivierungsenthalpien. Die diastereomeren Zustände dieses speziellen Falls eines sterisch gehinderten, atropisomeren Styrols ordneten wir bei (*E*)-4 auf Grund einer Plausibilitätsbetrachtung am Molekülmodell den beiden Grundzustandsenergien zu.

Der Umstand, daß der „(*Z*)-Abschnitt“ von Schema 2 auf CDCl_3 und die (*Z*)-(E)-Isomerisierungsdaten sowie der „(*E*)-Abschnitt“ auf *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel bezogen sind, fällt wegen der weitgehenden Unempfindlichkeit einfacher Rotationsbarrieren auf den Wechsel zwischen Lösungsmitteln ähnlicher Polarität nicht ins Gewicht.

Für die Aufnahme der LIS-Daten und die D-NMR-Messungen danken wir Frh. *H. Martinek* und Herrn Dr. *W. Silhan*. Das 100-MHZ-NMR-Spektrometer sowie der Universalflüssigkeitschromatograph UFC 1000/06 (Projekt Nr. 1635) stammen aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, das CARY-15-Spektrometer aus der Stiftung Volkswagenwerk. Die vorliegende Arbeit wurde durch die Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell gefördert.

Experimenteller Teil

Für die Messung der Kernresonanz-, UV- und Massen-Spektren standen die Varian A 60 A-, XL-100, CARY-15- und Varian-MAT-CH 7-Spektrometer zur Verfügung. Die Temperaturmessung für die D-NMR-Experimente erfolgte über die Temperaturabhängigkeit von Methanol- bzw. Glykolspektren, Lösungsmittel $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 8/2$, *o*-Dichlorbenzol (*TMS*). Die experimentellen Details für Kern-*Overhauser*-, LIS- und Isomerisierungsuntersuchungen haben wir in vorangegangenen Arbeiten mitgeteilt^{10, 12, 1}. Soweit nicht gesondert angegeben, waren spektroskopische und analytische Daten der dargestellten Verbindungen erwartungsgemäß. Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop, sie sind unkorrigiert.

1-Hydroxy-1,6,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Dieses Ausgangsmaterial für **1** wurde in der üblichen Weise durch Umsetzung von 11 g (63 mMol) 6,7-Dimethyltetralon (dargestellt nach¹⁸) mit 80 mMol CH_2MgJ -Lösung in Äther in einer Ausb. von 10,5 g (88% d. Th.) erhalten. Farbloses Öl, Sdp._{0,2} 90°, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$.

1,6,7-Trimethyl-3,4-dihydronaphthalin

10 g der voranstehenden Verbindung wurde in 70 ml absol. Benzol gelöst und mit 1 g wasserfr. KHSO_4 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (der Verlauf der Reaktion ließ sich durch Dünnschichtchromatographie — Ben-

zol/Methanol 30/1, Kieselgel HF₂₅₄ — bequem verfolgen). Nach Filtrieren und Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man so 7,9 g (87% d. Th.) des chromatographisch reinen Materials als farbloses Öl. C₁₃H₁₆.

1,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Die voranstehende Verbindung (7,8 g) löst man in 100 ml Äthanol und hydrierte mit 100 mg 10proz. Pt-Aktivkohle bei Normaldruck. Die Wasserstoffaufnahme war nach 20 Stdn. beendet; man erhielt nach dem Abrotieren des Lösungsmittels 7,25 g (93% d. Th.) eines farblosen Öls, das lt. NMR-Spektrum kein Edukt mehr enthielt. C₁₃H₁₈.

2,3,5-Trimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-carbaldehyd

Das obenstehende Trimethyltetralin (7,2 g = 42 mMol) formylierte man nach ¹⁹ [4,9 g CH₃OCHCl₂ (42 mMol)/16,2 g TiCl₄ (85 mMol)/40 ml CH₂Cl₂] und erhielt nach Chromatographie (Kieselgelsäule, Benzol) 5,85 g (70% d. Th.) eines gelblich gefärbten Öls, das lt. NMR-Spektrum und LIS-Experiment frei vom isomeren Produkt (2,3,8-Trimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-carbaldehyd), welches auch im Rohgemisch nicht aufgefunden werden konnte, war. C₁₄H₁₈O.

1,5,6,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Clemmensen-Reduktion des Aldehyds (5,6 g/7,3 g Zn-Hg/16,5 ml konz. HCl/10 ml Benzol/3,5 ml H₂O) gab nach Säulenchromatographie des Rohprodukts 4,7 g (90% d. Th.) eines gelblichen Öls — C₁₄H₂₀ — welches anschließend wie voranstehend zum

2,3,4,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-carbaldehyd (1)

umgesetzt (ausgehend von 4,6 g) wurde. Chromatographie (Kieselgelsäule, Benzol/CHCl₃ 10/1) gab **1** in einer Ausb. von 3,8 g (73% d. Th.), Schmp. 44—47°; C₁₅H₂₀O.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 10,75 (s, CHO), 2,66 (m, H₂⁵, H⁸), 2,42 (s, CH₃²), 2,33 (s, nicht aufgelöst, CH₃³ + CH₃⁴), 1,81 (m, 4 H), 1,22 (d, *J* = 7 Hz, CH₃⁸) ppm. Die Signalzuordnung wurde durch ein LIS-Experiment (PDIGM-Rechnung) bestätigt.

MS (70 eV, 30°): *M*⁺ = 216, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

(2,3,4,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-methylidenmalonsäure-dimethylester (2)

270 mg **1** (1,25 mMol) wurde mit 0,2 ml Malonsäuredimethylester (1,75 mMol), 80 mg Piperidin und 30 mg Benzoessäure in 15 ml absol. Benzol unter Zuhilfenahme eines Wasserabscheiders 6 Tage unter Rückfluß (Ar als Schutzgas) gekocht. Verdünnen mit 10 ml Benzol, Waschen mit 2*N*-NaOH, 10proz. H₃PO₄ und Wasser gab nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Abrotieren ein braunes Öl, aus dem durch präp. DC (Benzol/CHCl₃ 10/1) 170 mg des Rohkondensates isoliert werden konnte. Destillation (120°/0,001 mm) gab 100 mg (25% d. Th.) eines farblosen Öls: C₂₀H₂₆O₄.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 8,14 (s, =CH), 3,92 (s, $\text{OCH}_3^{\text{anti}}$), 3,60 (s, $\text{OCH}_3^{\text{syn}}$), 3,03 (m, H^8), 2,67 (m, H_2^5), 2,21 (s, CH_3^2), 2,17 (s, nicht aufgelöst, $\text{CH}_3^3 + \text{CH}_3^4$), 1,78 (m, H_4), 1,12 ppm (d, $J = 7$ Hz, CH_3^8).

MS (70 eV, 30°); $M^+ = 330$.

(2,3,4,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-methylidenmalonsäure-dinitril (**3**)

216 mg **1** (1,0 mMol) hielt man mit 66 mg Malondinitril (1,0 mMol) und einem Tropfen Piperidin in 5 ml absol. Äthanol 30 Min. am Rückfluß. Nach dem Abrotieren nahm man in Äther auf, es wurde mit 5proz. H_3PO_4 und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand chromatographiert (DC, Benzol). Nach dem Kristallisieren aus Äther/Petroläther erhielt man 100 mg (38% d. Th.) farbl. Kristalle. Schmp. $125\text{--}126^\circ$; $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 8,38 (s, =CH), 2,71 (m, $\text{H}^8 + \text{H}_2^5$), 2,28 (s, nicht aufgelöst, 2 CH_3 arom.,), 2,22 (s, CH_3 arom.), 183, (m, 4 H), 1,15 ppm (d, $J = 7$ Hz, CH_3^8).

MS (70 eV, 30°): $M^+ = 264$.

(Z)-3,4-Dimethyl-5-(2,4,6-trimethylbenzyliden)-3-pyrrolin-2-on

Unter den üblichen Bedingungen^{10, 20} (Reaktionszeit 1 Stde.) aus 37 mg (0,25 mMol) 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd („Fluka“) und 28 mg (0,25 mMol) 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on (dargestellt nach²¹) wurde ein Rohgemisch der Isomeren [(Z)/(E) 85/15] erhalten, woraus das (Z)-Derivat aus CH_3OH in Form bräunlicher Kristalle (30 mg = 60% d. Th.) kristallisiert werden konnte, Schmp. $152\text{--}153^\circ$; $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 6,92 (breites s, $\text{H}^{\text{aromat.}}$), 6,56 (breit, NH), 6,09 (verbreit. s, =CH—), 2,31 (s, CH_3^4), 2,20 (s, 3 $\text{CH}_3^{\text{aromat.}}$), 1,93 ppm (s, CH_3^3).

Kern-Overhauser-Effekt ($\text{CH}_3^4 \rightarrow =\text{CH}\text{—}$): 18%.

UV (Äthanol, $c \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l): 302 (14 000), 255 nm (sh, 11 000) (ϵ).

(Z)-3,4-Dimethyl-5-(2,3,4,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl-methyliden)-3-pyrrolin-2-on, (Z)-**4**

230 mg **1** (1,1 mMol) löste man in 15 ml Äthanol, fügte 110 mg (1,0 mMol) 2,3-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on in 4 ml 4*N*-wässr. NaOH zu und erhitze 8 Stdn. unter Rückfluß (Ar). Nach Abrotieren des Äthanol verdünnte man mit 20 ml H_2O und extrahierte 3mal mit je 10 ml Äther. Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdampfen lieferte nach Chromatographie (Kieselgel HF_{254} -Platten, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 30/1; $R_f^{(Z)\text{-4}} \approx 0,6$) 130 mg (45% d. Th.) (Z)-**4**: gelbl. Kristalle, Schmp. 180° ; $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$.

NMR (CDCl_3 , δ , 100 MHz): 6,60 (breit, NH), 6,22 (verbreit. s, =CH—), 2,60 (m, 3 H), 2,23 (s, CH_3^4), 2,18 (s, CH_3^2), 2,16 (s, nicht aufgelöst, $\text{CH}_3^{3'}$ + CH_3^4), 1,97 (s, CH_3^3), 1,80 (m, 4 H), 1,10 ppm (d, $J = 7$ Hz, CH_3^8). Die Signale der Pyrrolinonring-Methylgruppen zeigten bei höherer Auflösung und Einstrahlexperimenten die bekannten Kopplungscharakteristika^{10, 12}).

MS (70 eV, 60°): $M^+ = 309$, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

UV (Äthanol, $c \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) siehe Abb. 2.

LIS [CDCl_3 , 0,33 Mol% $\text{Eu}(dpm)_3$]: 94,0 (CH_3^3), 32,5 (CH_3^4), 26,0 ($=\text{CH}-$), -3,3 ($\text{CH}_3^{2'}$), -6,8 ($\text{CH}_3^{3'}$), -9,5 ($\text{CH}_3^{4'}$), 10,8 ($\text{CH}_3^{8'}$) $\pm 0,1$ Hz.

(*E*)-3,4-Dimethyl-5-(2,3,4,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on, (*E*)-4

Die Photoisomerisierung unter den bereits mitgeteilten Bedingungen¹⁰ lieferte aus (*Z*)-4 ein Photostationärgemisch [(*Z*)/(*E*) ≈ 2], aus dem durch präp. *DC* (Kieselgel HF_{254} $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 20/1) (*E*)-4 isoliert werden konnte: weiße Kristalle, Schmp. 296—298°; $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$.

NMR (CDCl_3 , δ , 100 MHz): 8,46 (breit, NH), 6,41 (verbreit. s, $=\text{CH}-$), 2,62 (m, 3 H), 2,21 (kaum aufgelöstes s, 3 $\text{CH}_3^{\text{aromat.}}$), 1,84 (nicht aufgetrenntes s, $\text{CH}_3^3 + \text{CH}_3^4$), 1,72 (m, 4 H), 1,10 und 1,02 ppm (je ein d, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3^{3'}$).

MS (70 eV, 90°): $M^+ = 309$, Fragmentierung deckungsgleich mit der des (*Z*)-Isomeren.

UV (Äthanol): praktisch deckungsgleich mit dem des (*Z*)-Derivats, vgl. Abb. 2.

Literatur

- ¹ 13. Mitt.: H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó, *Mh. Chem.* **107**, 831 (1976).
- ² Siehe z. B. H. O. Kalinouski und H. Kessler, in: *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 7, S. 295. New York: Interscience. 1973.
- ³ 10. Mitt. in dieser Reihe: R. Adams und J. W. Mecorney, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 798 (1945).
- ⁴ Z. B. C. S. C. Yang und R. S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4811.
- ⁵ I. O. Sutherland, *Ann. Reports on NMR Spectr.* **4**, 71, Academic Press (1971).
- ⁶ J. A. Hirsch, in: *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 1, S. 199. New York: Interscience. 1967.
- ⁷ Vgl. ⁵ bzw. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*. Stuttgart: Thieme. 1973.
- ⁸ K. R. Crook und E. W. Wyn-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 660 (1971).
- ⁹ QCPE-Programm Nr. 136.
- ¹⁰ H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, *Mh. Chem.* **106**, 301 (1975); H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 559.
- ¹¹ H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, *Mh. Chem.* **105**, 1004 (1974).
- ¹² H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl, *Mh. Chem.* **106**, 991 (1975).
- ¹³ M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski und R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1742 (1972); Herrn Prof. Davis danken wir für die Überlassung eines PDIGM-Programmdecks sehr herzlich.
- ¹⁴ H. Falk und J. M. Ribó, *Mh. Chem.* **107**, 307 (1976).
- ¹⁵ C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Org. Magn. Res.* **4**, 203 (1972).
- ¹⁶ J. E. Bloor und N. B. Brearley, *Canad. J. Chem.* **43**, 1761 (1965).

- ¹⁷ Vgl. z. B. *H. Kessler* und *A. Rieker*, *Ann. Chem.* **708**, 57 (1967); *H. Kessler*, *Ber.* **103**, 973 (1970).
- ¹⁸ *E. B. Barnett* und *F. G. Sanders*, *J. Chem. Soc.* **1933**, 434.
- ¹⁹ *A. Rieche*, *H. Gross* und *E. Höft*, *Ber.* **93**, 88 (1960).
- ²⁰ *H. Plieninger*, *H. Bauer* und *A. R. Katritzky*, *Ann. Chem.* **654**, 165 (1962).
- ²¹ *J. H. Atkinson*, *R. S. Atkinson* und *A. W. Johnson*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5999.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Falk
Organisch-chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich