

misch dar. *Krimm*² berichtet, daß sich **3** unter Atmosphärendruck bei 90—100 °C destillieren läßt, der Siedepunkt in Gegenwart von KOH jedoch bei 150 °C/12 Torr liegt, und deutet diese Beobachtung durch Annahme einer teilweisen Depolymerisierung, die durch Säurespuren in der Apparatur katalysiert wird. Wird jede Säurespur ferngehalten, kann sich das Gleichgewicht nicht einstellen. Eine Molgewichtsbestim-

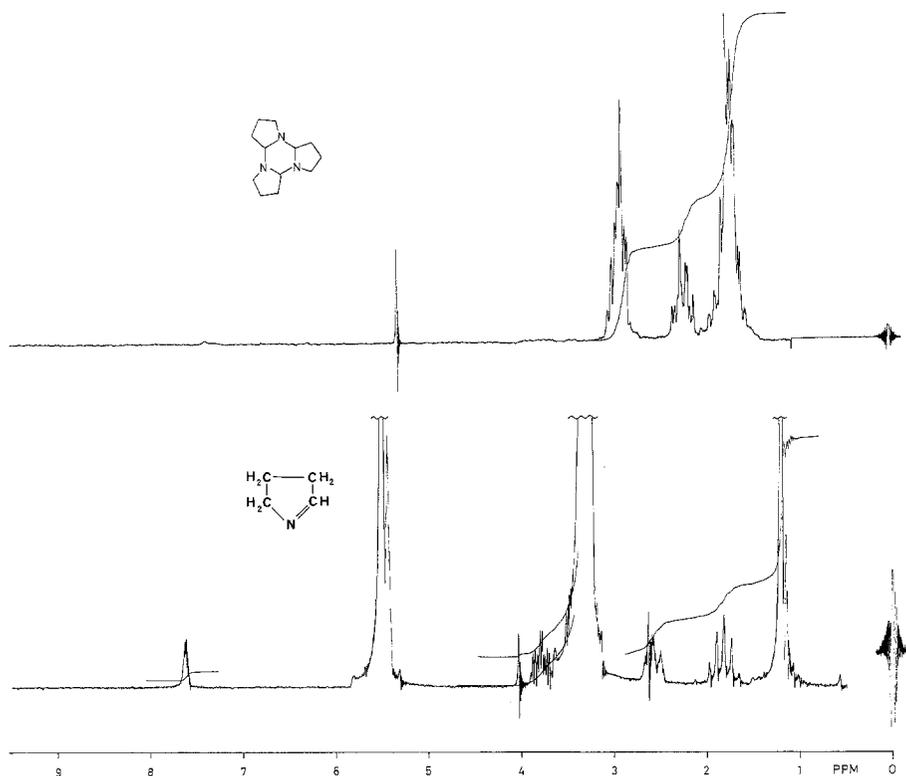


Abb. 1

mung deutet bei beiden Destillaten auf das Vorliegen eines Trimeren. *Goldschmidt*⁷ beschrieb die Umsetzung von Oxalessigester mit dem Dehydrochlorierungsprodukt von **1**.

Ungeklärt blieb dabei, ob die monomere Verbindung im Reaktionsgemisch bereits vorgelegen hat oder durch Depolymerisation während des für die Umsetzung erforderlichen längeren Kochens gebildet worden ist.

Zur Zeit der von *Krimm* durchgeführten Arbeiten war keine spektroskopische Methode bekannt, mit der solche Gleichgewichtslagen untersucht werden konnten. Die Kernresonanzspektroskopie bietet

aber nun eine einfache Möglichkeit **2** und **3** nebeneinander zu bestimmen (Abb. 1).

Das untere der beiden abgebildeten NMR-Spektren wurde nach der Chlorwasserstoffeliminierung aus **1** direkt von dem Reaktionsgemisch gemessen. Neben den Lösungsmittelsignalen [δ (ppm) 1,2: CH₃ (*t*-Butylalkohol), 3,2: CH₃ (Methanol) mit ¹³C-Satelliten, 5,5: OH] sind 4

Tabelle 1

Probe	<i>t</i>	Gehalt in Mol %		LM
		2	3	
1	0,25	100	0	CH ₃ OH
1	48	75	25	CH ₃ OH
2	0,25	80	20	CD ₃ OD
2	24	75	25	CD ₃ OD
2	150	75	25	CD ₃ OD
3	24	75	25	CD ₃ OD
4	24	75	25	CD ₃ OD
5	0,25	10	90	CCl ₄
6	0,25	0	100	CCl ₄

t: Zeit (in Stunden) zwischen Bereiten der Meßlösung und Aufnahme des Spektrums.

Probe 1: Reaktionsgemisch nach Dehydrohalogenierung von **1**.

Probe 2: Destillat, erhalten bei Aufarbeitung von Probe 1.

Probe 3: Probe 2, versetzt mit 0,2 Äqu. CF₃COOH.

Probe 4: Probe 2, versetzt mit 0,6 Äqu. CD₃ONa.

Probe 5: Probe 2 nach 24stdg. Stehen ohne Lösungsmittel.

Probe 6: Probe 2 nach Erhitzen über KOH, dann Dest. im Vak.

Signalgruppen vorhanden, die dem monomeren 1-Pyrrolin zugeordnet werden können. Man kann daneben kein „Tripyrrolin“ erkennen, dessen Spektrum darüber abgebildet ist. Das Verhältnis von **2** zu **3** in Gemischen läßt sich durch Integration der gut voneinander getrennten Signale bei 3,8 ppm (**2**, NCH₂) bzw. 2,9 ppm (**3**, NCH₂) ermitteln. Die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Diese Meßergebnisse bestätigen zunächst die Resultate *Krimms*, wonach unverdünnt aufbewahrtes 1-Pyrrolin weitgehend als „Tripyrrolin“ vorliegt, durch Destillation bei Normaldruck jedoch vorübergehend depolymerisiert werden kann. Darüber hinaus zeigt sich aber, daß 1-Pyrrolin nach der Bildung in verdünnter Lösung (etwa 10 Vol %) ausschließlich monomer vorliegt. Das in neutraler, saurer und

basischer Lösung vorliegende Gleichgewichtsgemisch enthält etwa 75% an monomerem **2** und ist über einen größeren Zeitraum unverändert haltbar.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden auf einem Varian XL-100 Spektrometer aufgenommen. Es wurden die in der Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel mit *TMS* als innerem Standard verwendet.

1-Pyrrolin (methanol. Lösung)

In eine auf -20°C gekühlte Lösung von 7,1 g (0,1 Mol) Pyrrolidin werden 11,5 g (0,106 m) *t*-Butylhypochlorit eingetrofft. Man rührt 5 Min nach, schüttelt dann mit 5 ml 1*N*-HCl, danach mit gesätt. NaCl-Lösung durch und trocknet mit Na_2SO_4 unter Eiskühlung. Diese Lösung wird anschließend auf etwa 30 ml eingeengt (Vak.) und dann in eine kräftig gerührte Lösung von 2,76 g (0,12 g At) Na in 80 ml *MeOH* einlaufen gelassen, wobei die Mischung zu sieden beginnt. Man erhitzt noch 15 Min unter Rückfluß, saugt vom NaCl ab und engt im Vak. auf ein Gesamtvolumen von 70 ml ein.

Mischung von 1-Pyrrolin und „Tripyrrolin“^{1,2}

Die methanol. Lösung von **2** wird langsam zu 20 ml gekühlter 25proz. HCl getropft und dann im Vak. vom *MeOH* befreit. Der Rückstand wird unter Eiskühlung in eine Lösung von 7 g NaOH in 15 ml Wasser eingerührt: das sich abscheidende dunkelgefärbte Öl wird in Äther aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wird bei Normaldruck fraktioniert, wobei die Vorlage mit Aceton/Trockeneis gekühlt wird. Bei einer Badtemperatur von $140\text{--}160^{\circ}\text{C}$ destillieren 2,5 g ($72\text{--}90^{\circ}\text{C}$) und 2,1 g (Sdp. $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$).

Ein Teil der höhersiedenden Fraktion ist die Probe 2 der Tab. 1.

„Tripyrrolin“^{1,2}

1,0 g der höhersiedenden Fraktion werden mit 50 mg gepulverter KOH langsam auf 200°C erhitzt, wobei anfängliches Sieden bald aufhört. Kugelrohrdest. bei 12 Torr liefert 0,9 g **3**, Badtemp. $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$.

Literatur

- ¹ C. Schöpf und F. Oechler, Ann. Chem. **523**, 1 (1936).
- ² H. Krimm, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt, 1950.
- ³ D. W. Fulhage und C. A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6249 (1958).
- ⁴ C. Schöpf, A. Komzak, F. Braun und E. Jacobi., Ann. Chem. **559**, 1 (1947).
- ⁵ C. Schöpf, H. Arm und H. Krimm, Chem. Ber. **84**, 690 (1951).
- ⁶ Y. Nomura, K. Ogawa, Y. Takeuchi und S. Tomoda, Chemistry Letters **1977**, 693.
- ⁷ B. M. Goldschmidt, J. Org. Chem. **27**, 4057 (1962).