

Zum Reaktionsverhalten von 1,1,1-Trichlorethanal (Chloral) mit Pyrrolen

Kurze Mitteilung

Heinz Falk und Helmut Wöss*

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Austria

(Eingegangen 24. März 1988. Angenommen 7. April 1988)

*On the Reactivity of 1,1,1-Trichloroethanal (Chloral) with Pyrroles
(Short Communication)*

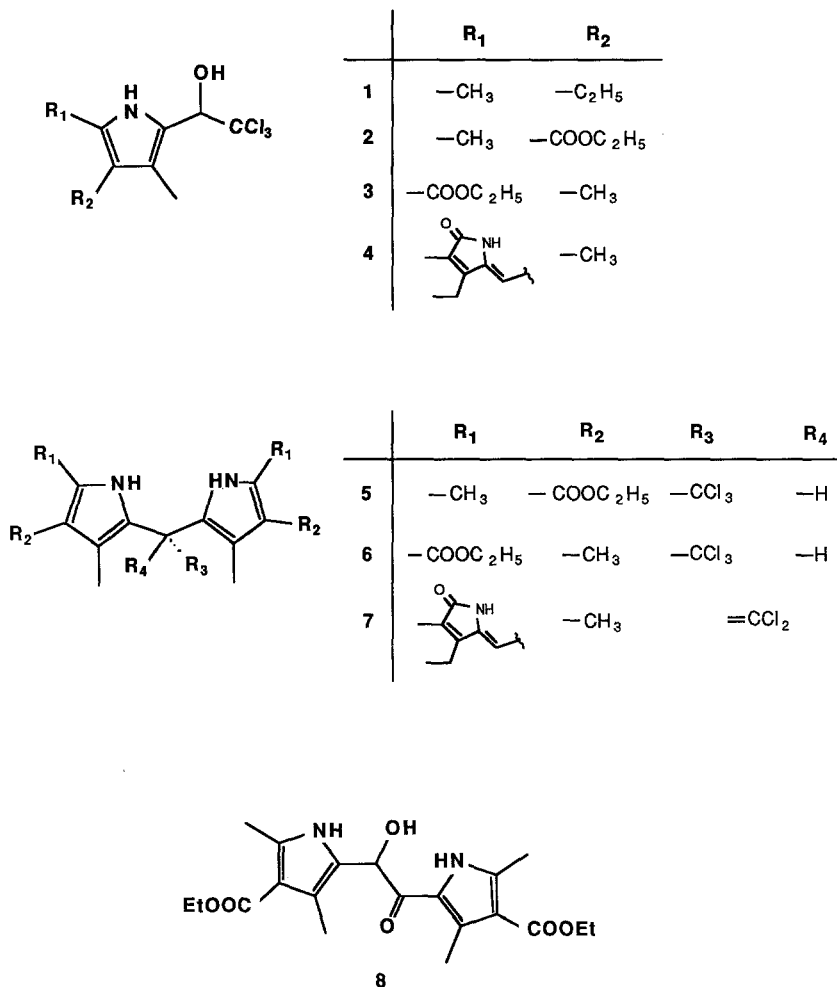
Reactions of pyrroles with chloral yield 1 : 1 and 2 : 1 condensation products depending on the strength of acidic catalysis and on the substituents of the pyrrole ring. Formation of a 10-dichloromethylidenebiladiene-*ac* in low yields is observed when two equivalents of dipyrrolin-1-on are condensed with one mol of chloral.

(*Keywords: Reactivity of Pyrroles; 1,1,1-Trichloroethanal; Condensation*)

Die Kondensation von zwei Mol in Position 9 unsubstituierten Dipyrrolinonen mit Aldehyden unter saurer Katalyse stellt eine von der Struktur der Carbonylkomponente weitgehend unabhängige Methode zur Darstellung von symmetrisch substituierten rubinoiden Systemen dar [1]. So können sowohl aliphatische (von Formaldehyd bis hin zu 2,2-Dimethylpropanal) als auch aromatische Aldehyde (mit Mesitylaldehyd als sterisch anspruchsvollstem Vertreter) mit Erfolg eingesetzt werden. Im Falle des Trichloroacetaldehyds ist diese Vorgangsweise jedoch nicht zielführend [1]. Deshalb soll nunmehr dessen prinzipielle Kondensationsfähigkeit mit unterschiedlich reaktiven Pyrrolen untersucht werden.

Die folgenden pyrrolischen Komponenten erscheinen uns in diesem Zusammenhang repräsentativ: 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol (Kryptopyrrol) (**I**) [2 a] dient als äußerst reaktives System, während Ethyl-3,4-dimethyl-pyrrol-2-carboxylat (**II**) [2 b] in reaktiver Hinsicht mit 3-Ethyl-2,7,8-trimethyl-dipyrrolin-1-on (**III**) [1] vergleichbar ist. Als ein bezüglich der Reaktivität zwischen **I** und **II** bzw. **III** liegendes pyrrolisches System wird nach den Substitutionsregeln von Treibs [3] Ethyl-2,4-dimethyl-

pyrrol-3-carboxylat (IV) [2 a] ausgewählt. Als weiterer Parameter steht das molare Verhältnis der beiden Reaktionspartner von 1:1 bis 1:2 zugunsten der pyrrolischen Komponente zur Verfügung.



Die Formelübersicht gibt zusammen mit der Tabelle 1 einen Überblick über die Ergebnisse.

Zur Darstellung der Monoadditionsprodukte 1—4 sind unterschiedlich stark saure Reaktionsmilieus erforderlich; an den Pyrrolestern II und IV werden die Substitutionsregeln von Treibs [3] in klarer Weise

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

Verbdg.	Reaktionsmedium	Zeit (h)	Temp. (°C)	Ausb. (%)	Bemerkungen
1	CH ₂ Cl ₂ , K ₂ CO ₃	12	RT	quant.	Rohprodukt
2	50% EtOH, kat. Menge HCl	2	40	Lit. [3]	
3	CH ₂ Cl ₂ , kat. Menge TFA ^a	18	RT	55	
	oder TFA	0.5	40	48	
4	CH ₂ Cl ₂ , kat. Menge TFA	0.5	40	quant.	
5	TFA	0.5	40	44	
6	TFA	0.5	40	45	
7	CH ₂ Cl ₂ : TFA = 1:1	1	40	5	
8	TFA	0.5	40	10	Nebenprodukt

^a TFA Trifluoressigsäure

veranschaulicht: Während der α -ständige Carbonsäureester **II** in reiner TFA in guten Ausbeuten **3** ergibt, reagiert sein β -ständiges Analogon zum Dipyrrylmethan **5**, wobei in geringer Ausbeute auch das unsymmetrische, zu Benzoin analoge Kondensationsprodukt **8** entsteht. Ist hingegen die Nukleophilie des Pyrrolringes nicht durch elektronenziehende Carboxylgruppen (wie bei **I**) herabgesetzt, so kann **1** nur unter striktem Ausschluß eines sauren Katalysators erhalten werden. **1** ist so reaktiv, daß der Umsatz zu tiefvioletten Farbstoffen [4], bereits durch Zugabe von 20 μ l CD₃OD ausgelöst, in der NMR-Probelösung beobachtet werden kann. Die 2:1-Kondensationsprodukte zeigen die erwarteten spektroskopischen Eigenschaften, lediglich beim Umsatz von zwei Mol Dipyrrolinon mit einem Mol Chloral isoliert man in sehr geringer Ausbeute eine gelbe Substanz, welche durch ihr ¹H-NMR- und Massen-Spektrum (um 36 Masseneinheiten verringert) als das 10-Dichlormethyliden-biladien-ac **7** festgelegt wird. — Eine ähnliche Partialstruktur konnte man auch bei einem 10-Isopropylidenbiladien-ac nachweisen [1].

Experimentelle Daten

3,5-Dimethyl-2-(2,2,2-trichlor-hydroxy-ethyl)-4-ethylpyrrol* [**1**; C₁₀H₁₄Cl₃NO]

¹H-NMR (CDCl₃, δ , 80 MHz): 5.24 (s, CHOH-2), 3.50 (s, breit, CHOH-2, Austausch nach Zusatz von CD₃OD), 2.38 (q, $J = 7.6$ Hz, CH₂CH₃-4), 2.18, 2.05 (s, CH₃-3,5), 1.06 (t, $J = 7.6$ Hz, CH₂CH₃-4) ppm.

* 0.5 mmol der Pyrrolkomponente werden in ca. 4 ml des angegebenen Lösungsmittelgemisches mit 0.25 bzw. 0.5 mmol Chloral unter Argonschutz umgesetzt. Nach der extraktiven Aufarbeitung (CH₂Cl₂, ges. NaHCO₃-Lsg., H₂O, Na₂SO₄) wird das Rohprodukt (außer bei **1** [als solches untersucht] und **4** [mit CH₃OH waschen]) durch präparative Dünnschichtchromatographie (Al₂O₃ oder SiO₂, CH₂Cl₂, CH₃OH bzw. Petrolether) gereinigt.

Ethyl-2,4-dimethyl-5-(2,2,2-trichlor-hydroxy-ethyl)-pyrrol-3-carboxylat[2; C₁₁H₁₄Cl₃NO₃], vgl. [3]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 8.4 (s, breit, NH), 5.28 (s, CHOH-5), 4.27 (q, J = 7.0 Hz, OCH₂CH₃ und s, breit, CHOH-5), 2.50, 2.30 (s, CH₃-3,5), 1.34 (t, J = 7.0 Hz, OCH₂CH₃) ppm.

*Ethyl-3,4-dimethyl-5-(2,2,2-trichlor-hydroxy-ethyl)-pyrrol-2-carboxylat**[3; C₁₁H₁₄Cl₃NO₃]

Schmp.: 117 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 9.5 (s, breit, NH), 5.30 (s, CHOH-5), 4.37–4.30 (m, OCH₂CH₃ diastereotop und CHOH-5), 2.26, 2.06 (s, CH₃-3,4), 1.37 (t, J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃) ppm. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 313 (3, M⁺), 197 (22), 168 (20), 121 (18), 67 (23). M_{ber.} = 313.0, M_{gef.} = 313.1.

*3-Ethyl-2,7,8-trimethyl-9-(2,2,2-trichlor-hydroxy-ethyl)-dipyrrin-1-on**[4; C₁₆H₁₉Cl₃N₂O₂]

Schmp.: Zers. ab 165 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 10.24, 9.41 (s, breit, NH-10,11), 6.44 (d, J = 10.4 Hz, CHOH-9, Austausch nach Zugabe von CD₃OD), 6.21 (s, CH-5), 5.26 (d, J = 10.4 Hz, CHOH-9), 2.55 (q, J = 7.6 Hz, CH₂CH₃-3), 2.11, 2.09, 2.02 (s, CH₃-2,7,8), 1.17 (t, J = 7.6 Hz, OCH₂CH₃-3) ppm. IR (KBr): 3 240, 2 920, 1 650, 1 640, 1 250, 1 160, 1 060, 810 cm⁻¹. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 388 (34 900) nm (ε). MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 376 (5, M⁺), 259 (100), 231 (25), 94 (21), 36 (59). M_{ber.} = 376.0, M_{gef.} = 376.1.

*2,8-Dicarbethoxy-1,3,7,9-tetramethyl-5-trichlormethyl-5,10-dihydro-dipyrrin**[5; C₂₀H₂₅Cl₃N₂O₄]

Schmp.: 91 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 9.2 (2 H, s, breit, NH), 5.23 (s, CHCl₃), 4.23 (4 H, q, J = 7 Hz, OCH₂CH₃), 2.39, 2.26 (12 H, CH₃), 1.32 (6 H, t, J = 7 Hz, OCH₂CH₃) ppm. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 344 (18, M⁺-118), 299 (2), 36 (100). M_{ber.} = 462.09.

*1,9-Dicarbethoxy-2,3,7,8-tetramethyl-5-trichlormethyl-5,10-dihydro-dipyrrin**[6; C₂₀H₂₅Cl₃N₂O₄]

Bei Raumtemperatur zähflüssiges Öl. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 9.25 (2 H, s, breit, NH), 5.23 (s, CHCl₃), 4.29 (4 H, q, J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 2.24, 2.0 (12 H, CH₃), 1.34 (6 H, t, J = 7 Hz, OCH₂CH₃) ppm. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 462 (4, M⁺), 426 (5), 391 (6), 344 (83), 299 (100), 271 (14), 225 (18), 196 (20). M_{ber.} = 462.09, M_{gef.} = 462.3.

*10-Dichlormethyliden-3,17-diethyl-1,19-dioxo-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-biladien-ac** [7; C₃₀H₃₄Cl₂N₄O₂]

Schmp.: Zers. ab 160 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 10.38 (s, breit, NH-21,22,23,24), 5.97 (s, CH-5,15), 2.35 (q, J = 7.6 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.10, 2.06 (s, CH₃-7,8,12,13), 1.62 (s, CH₃-2,18), 1.05 (t, J = 7.6 Hz, CH₂CH₃-3,17) ppm. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 553 (13, M⁺), 487 (12), 483 (14), 468 (18), 255 (12), 251 (14), 230 (58), 201 (18), 187 (10), 150 (15), 44 (100). M_{ber.} = 552.2, M_{gef.} = 552.6.

*Ethyl-2,4-dimethyl-5-(2-hydroxy-2-(3,5-dimethyl-4-ethyloxycarbonyl-pyrrol-2-yl)-1-oxo-ethyl)-pyrrol-3-carboxylat** [8; C₂₀H₂₆N₂O₆]

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 8.35, 8.1 (2 H, s, breit, NH), 5.75 (s, CHOH-5, Austausch nach CD₃OD-Zugabe), 5.16 (s, CHOH-5), 4.25 (4 H, 2 q, OCH₂CH₃), 2.50, 2.27, 2.24, 2.0 (12 H, CH₃), 1.34 (6 H, 2 t, OCH₂CH₃) ppm. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 391 (1, M⁺), 345 (1), 317 (1), 272 (30), 240 (24), 196 (5), 194 (15), 164 (24), 148 (25), 84 (75), 49 (100). M_{ber.} = 390.4, M_{gef.} = 391.0.

Literatur

- [1] *Falk H, Müller N, Wöss H* (1988) Monatsh Chem, im Druck
- [2] a) *Fischer H, Orth H* (1934) Die Chemie des Pyrrols. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig; b) *Kleinspehn GG* (1955) J Am Chem Soc 77: 1546
- [3] *Treibs A, Fritz G* (1957) Liebigs Ann Chem 611: 126
- [4] *Treibs A, Hintermeier K* (1955) Liebigs Ann Chem 592: 11