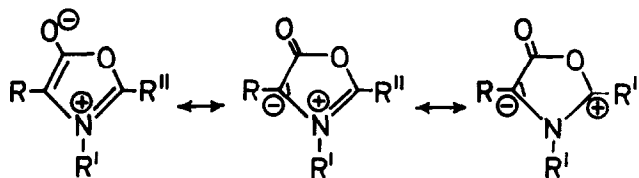


Δ^2 -PYRROLINE AUS MESOIONISCHEN OXAZOLEN
 UND OLEFINEN

Hans Gotthardt, Rolf Huisgen und Fred C. Schaefer
 Institut für Organische Chemie der Universität München
 (Received 16 January 1964)

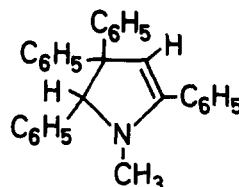
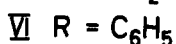
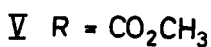
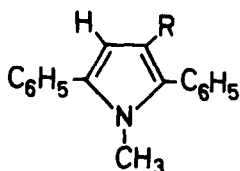
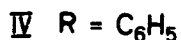
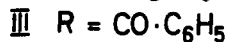
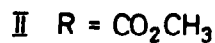
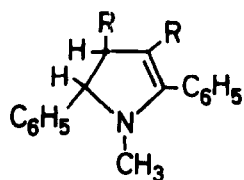
WIR berichteten jüngst über neuartige Anhydro-5-hydroxy-oxazolium-hydroxyde des Typs I, die nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbar sind (1). Diese Konstitution entspricht ebenso wie die Darstellung, nämlich die Einwirkung von Acetanhydrid auf N-Acyl-N-alkyl- oder N-Acyl-N-aryl- α -aminosäuren, derjenigen der Sydnone (2). Da die kristallisierte mesoionische Verbindung Ia mit Acetylderivaten viel rascher als Azlactone unter Kohlendioxyd-Entbindung Pyrrole lieferten, war



I a	R = C ₆ H ₅	R' = CH ₃	R'' = C ₆ H ₅
b	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
c	H	C ₆ H ₅	H
d	H	CH ₃	CH ₃
e	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		CH ₃

auch eine erhöhte Reaktivität von I gegenüber der CC-Doppelbindung zu erwarten.

Schon bei 50-100° vermögen ungesättigte Verbindungen die Kohlendioxyd-Ablösung aus Ia in Xylol zu induzieren (Tabelle). Das identische Produkt aus Fumarsäure- oder Maleinsäure-dimethylester und Ia zeigt Carbonylschwingungen bei 1735 und 1695/cm im Einklang mit Struktur II; die starke C=C-Bande bei 1610/cm ist die eines Enamins. Beim Erhitzen mit Palladiumkohle geht aus II unter formaler Abspaltung von Methylformiat der 1-Methyl-2.5-diphenyl-pyrrol-3-carbonsäuremethylester (V) hervor.



Das aus Ia und trans-Dibenzoyläthylen zu 64% erhaltene Δ^2 -Pyrrolin III weist neben der Carbonylschwingung des Monoarylketons bei 1690/cm diejenige des β -Amino- α,β -ungesättigten Ketons bei 1555/cm auf. Aus Zimtsäure-äthylester und Ia entsteht zu 96% ein Produkt, das mit Palladium zu 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol (VI) und dessen 4-Carbonester dehydriert wird.

Die Konstitution des Produkts VII, aus Ia und 1.1-Diphenyläthylen in 64-proz. Ausbeute erhalten, erfährt im NMR-

Spektrum eine Bestätigung; die beiden tertiären Wasserstoffatome in 3- und 5-Stellung erscheinen als Singulets bei 4.73 bzw. 4.88 τ , während das N-Methyl ein Signal bei 7.58 τ verursacht (Flächenverhältnis 1 : 1 : 3). Styrol reagiert mit Ia zu 1-Methyl-2.3.5-triphenyl- Δ^2 -pyrrolin und VI, letzteres als Ergebnis einer spontanen Dehydrierung.

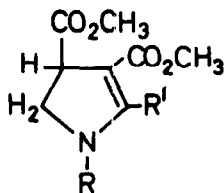
TABELLE

Mesoionisches Oxazol	Ungesättigte Verbindung	Δ^2 -Pyrrolin		
		% Ausb.	Schmp.	Formel
Ia	Fumarsäure-dimethylester	43	103-104°	II
Ia	Maleinsäure-dimethylester	31	103-104°	II
Ia	trans-Dibenzoyläthylen	64	164-165°	III
Ia	Zimtsäure-äthylester	96	96-98°	
Ia	Styrol	45	97-99°	
Ia	1.1-Diphenyläthylen	70	169-170°	VII
Ia	trans-Stilben	16	202-204°	IV
Ia	Acenaphthylen	31	290-292°	
Ia	Norbornen	55	flüssig	
Ib	Fumarsäure-dimethylester	83	flüssig	
Ib	Maleinsäure-dimethylester	79	flüssig	
Ic	Fumarsäure-dimethylester	20	97-98°	VIII
Id	Fumarsäure-dimethylester	70	flüssig	IX
Ie	Fumarsäure-dimethylester	87	flüssig	

Es ist nicht notwendig, von der kristallinen, leuchtendgelben mesoionischen Verbindung Ia auszugehen. Es genügt, N-Benzoyl-N-methyl-phenylglycin mit der ungesättigten Verbindung in Acetanhydrid zu erwärmen. Diese in situ-Arbeitsweise ermöglicht es auch, die mesoionischen Oxazole Ib - Ie umzusetzen. Beispielsweise ergibt N-Formyl-N-phenyl-glycin in siedend-

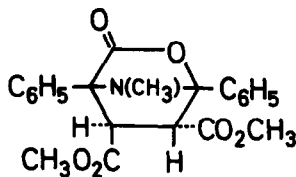
dem Acetanhydrid über Ic mit Fumarsäure-dimethylester den 1-Phenyl- Δ^2 -pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (VIII), der nach Esterhydrolyse bei der Palladium-Dehydrierung in 1-Phenyl-pyrrol, identisch mit einem authent. Präparat, übergeht. Alle Produkte der Tabelle lieferten übrigens befriedigende Elementaranalysen.

Bei der analogen Umsetzung des Sarkosins mit Dimethylfumarat in Acetanhydrid erfolgt auch die einleitende N-Acetylierung der α -Aminosäure in situ. Prolin liefert unter den gleichen Bedingungen über Ie ein Gemisch der beiden möglichen Δ^2 -Pyrroline.

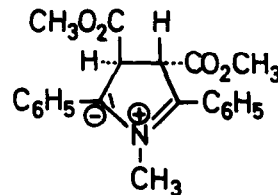


VIII R = C₆H₅, R' = H

IX R = R' = CH₃



X



XI

Die Bereitschaft, Bisaddukte mit Olefinen zu bilden, ist bei normalen Azlactonen größer (3) als bei den mesoionischen Abkömmlingen I. Aus N-Phenyl-maleinimid und Ia ist ein 2:1-Produkt erhältlich.

Der Mechanismus der Bildung der Δ^2 -Pyrroline findet in demjenigen der Entstehung von Δ^2 -Pyrazolinen aus Sydnonen und Alkenen (4) eine Parallele. Das aus der Decarboxylierung etwa des Fumarester-Primäraddukts X hervorgehende neue Azomethinylid XI stabilisiert sich unter Protonenverschiebung zu II.

Die mesoionischen Oxazolone vom Typ I sind als Azomethinylide zu betrachten, die durch Einbeziehung des 1,3-Dipols in einen aromatischen Ring an Stabilität gewinnen. Die ersten nichtaromatischen Azomethinylide, für die H. Staudinger (5) die Bezeichnung Nitrene vorschlug, wurden vor kurzem beschrieben (6).

LITERATUR

- (1) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer, Angew. Chem. 76 (1964), im Druck.
- (2) Übersicht: W. Baker und W. D. Ollis, Quart. Reviews (Chem. Soc. London) 11, 15 (1957).
- (3) R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer, vorstehende Mitteilung.
- (4) R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Angew. Chem. 74, 30 (1962).
- (5) H. Staudinger und K. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 554 (1919).
- (6) R. Huisgen, R. Grashey und E. Steingruber, Tetrahedron Letters 1963, 1441.