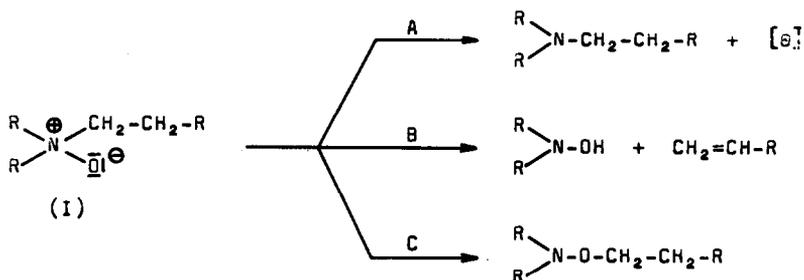


THERMISCHE ZERSETZUNG VON N-ALKYL- Δ^3 -PYRROLIN-N-OXYDEN⁺).

Richard Kreher und Hubert Pawelczyk
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Darmstadt

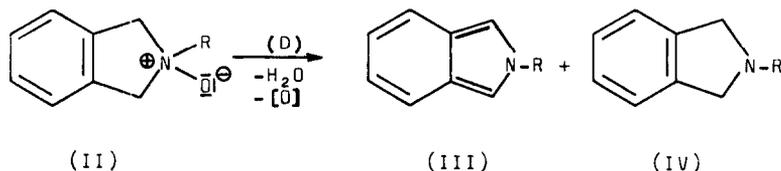
(Received 21 March 1966)

Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Aminoxyden (I) ist von der Art der Substituenten am Stickstoff abhängig und läßt sich durch das Reaktionsschema A, B und C wiedergeben (1 - 3):



- +) 3. Mitteilung: Reaktionen von Aminoxyden mit aktivierten Methylengruppen.
 2. Mitteilung: R. Kreher und J. Seubert, Angew. Chem. **76**, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 639 (1964).
 1. Mitteilung: R. Kreher und H. Pawelczyk, Angew. Chem. **76**, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 510 (1964).

Abweichend von diesen bisher bekannten Reaktionen spalten N-Alkyl-isoindolin-N-oxyde (II) nach J. Thesing (4) vorwiegend nach D Wasser ab und gehen in N-Alkyl-isoindole (III) über^{a)}. Daneben werden unter Sauerstoffabgabe gemäß A die entsprechenden N-Alkyl-isoindoline (IV) gebildet. Die N-Alkyl-isoindole (III) ließen sich zwar durch Fällung als Trinitrobenzolate abtrennen, aber nicht durch Destillation oder Kristallisation rein darstellen.



Um zu prüfen, ob die im speziellen Fall der N-Alkyl-isoindolin-N-oxyde (II) beobachtete H_2O -Eliminierung allgemein für cyclische Aminoxyde mit aktivierten α -Methylengruppen charakteristisch ist, untersuchten wir das Verhalten von N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyden (VII), die aus cis-1.4-Dichlor-2-buten (V) nach C relativ einfach und in guten Ausbeuten zugänglich sind (7, 8). Bei der thermischen Zersetzung reagieren sie nicht nur nach A, B und C, sondern analog den N-Alkyl-isoindolin-N-oxyden (II) auch entsprechend D unter Wasserabspaltung (9). Das Ausmaß der konkurrierenden Reaktionen wird wie im folgenden gezeigt wird entscheidend durch die Art der Substituenten bestimmt.

a) Die Abspaltung von Wasser wurde von F. Galinovsky und W. Fischer (5) auch bei der thermischen Zersetzung des Spartein-N-oxyds beobachtet, das in ein Gemisch von Dehydrosparteinen übergeht. Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsverlaufes wurden von M. Wiewiorowski und P. Baranowski (6) durchgeführt.



(V)

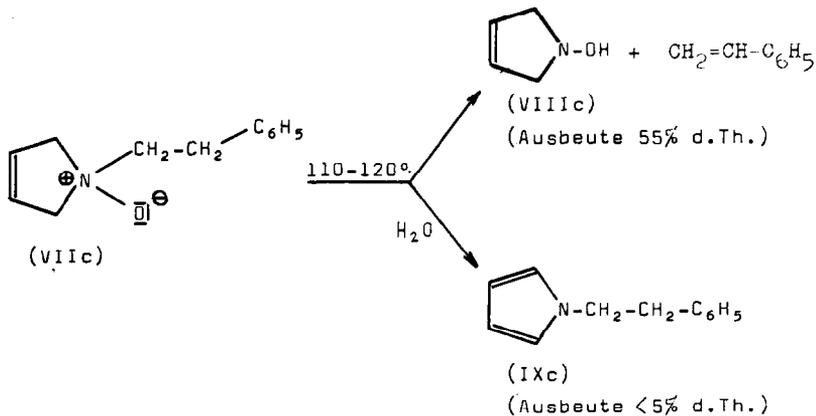
(VI)

(VII)

R-	N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin (VI)		N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin- N-oxyl-pikrat Schmp.
	Sdp.	Ausbeute	
a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	43°C/16 Torr	35% d.Th.	91- 92°C
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$	66°C/ 0.07 Torr	55% d.Th.	129-130°C
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	71°C/ 0.05 Torr	50% d.Th.	119°C

Die thermische Zersetzung des N-n-Butyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyds (VIIa) führt unter Wasserabspaltung vorwiegend zu N-n-Butylpyrrol (IXa, Ausbeute 55% d.Th.). In der gleichen Weise entsteht bei der Thermolyse des N-Benzyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyds (VIIb) das zugehörige N-Benzylpyrrol (IXb) in Ausbeuten bis zu 25% der Theorie.

Abweichend von diesem Verhalten tritt die Wasserabspaltung bei der thermischen Zersetzung des N-[β -Phenyläthyl]- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyds (VIIc) nur in geringem Maße ein; das entsprechende N-[β -Phenyläthyl]-pyrrol (IXc) entsteht nur in Ausbeuten bis zu 5% der Theorie. In der Hauptsache wird durch Eliminierung von Styrol entsprechend B N-Hydroxy- Δ^3 -pyrrolin (VIIIC) (Hydrogenoxalat Schmp. 138-39°C, Pikrat Schmp. 139-140°C) gebildet.



Demnach dominiert bei der thermischen Zersetzung von VIIc die Abspaltung des β -Phenyläthylrestes als Styrol, da die β -Wasserstoffatome der Seitenkette durch den Phenylrest aktiviert sind.

Neben den N-Alkylpyrrolen (IX) entstehen in allen drei Fällen unter Sauerstoffabgabe gemäß A die N-Alkyl- Δ^3 -pyrroline

(VI) in Ausbeuten bis zu 15% der Theorie.

Im Fall des N-Benzyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyds (VIIb) konnten wir die Bildung von N-Benzyl-oxy- Δ^3 -pyrrolin nachweisen, das analog C durch Isomerisierung gebildet wird. Das N-Benzyl-oxy-pyrrolin wurde als Pikrat (Schmp. 144°C, Ausbeute 45% d.Th.) charakterisiert und durch Vergleich mit einem aus cis-1.4-Dichlor-2-buten und O-Benzylhydroxylamin dargestellten Präparat identifiziert.

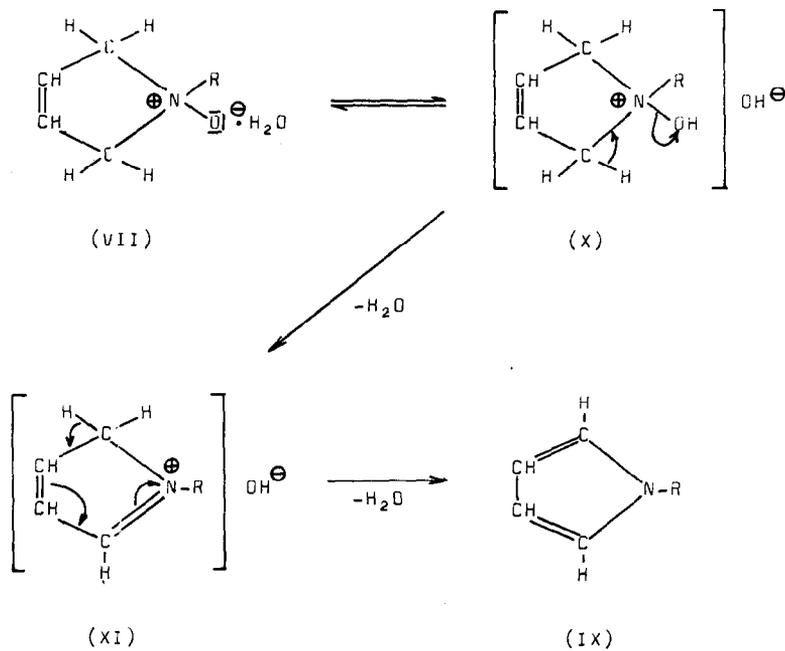
Nach diesen Beobachtungen verhalten sich die N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyde (VII) analog den N-Alkyl-isoindolin-N-oxyden (II) und reagieren unter Wasserabspaltung. Dieses Verhalten wird offensichtlich durch die reaktionsfähigen cyclischen Methylengruppen begünstigt, die durch den induktiven Effekt des positiven Stickstoffatoms sowie durch die benachbarte Doppelbindung aktiviert sind.

Was den Mechanismus der H₂O-Eliminierung betrifft, vermuten wir, daß die Aminoxyd-hydrate (VII) in der Schmelze wie N-Hydroxy-ammonium-hydroxyde (X) reagieren und durch Wasserabspaltung in Pyrroleninium-hydroxyde (XI) übergehen, welche durch Protonenabgabe die mesomeriestabilisierten Pyrrole (IX) liefern.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse erscheint es auch möglich, daß die Aminoxyd-hydrate (VII) beim Erhitzen zunächst Wasser abgeben und durch Protonenverschiebung vom C_α-Atom zum Sauerstoff ein Ylid ausbilden, das unter dem Einfluß des negativen C_α-Atoms die Hydroxy-Gruppe abspaltet und in XI übergeht.

In Gegenwart von Essigsäureanhydrid erfolgt der Übergang der N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyde (VII) zu den entsprechenden N-Alkyl-pyrrolen (IX) bereits bei 0°C. Unter diesen Bedingungen wird das Aminoxyd wahrscheinlich zunächst in ein N-Acetoxy-ammonium-acetat^{b)} überführt, das spontan Essigsäure zu (XI)

b) N-Acyloxy-ammoniumsalze sind beständig, wenn man die Bildung von Immoniumsalzen nach R. Huisgen und W. Kolbeck (10) durch Verwendung eines Brückenkopf-Amins unterbindet.



abspaltet. Da dem Acetoxyrest eine größere Eliminierungstendenz als der Hydroxy-Gruppe zukommt, tritt die Bildung der Pyrrole unter wesentlich mildereren Bedingungen ein (11,12).

L I T E R A T U R

- (1) A. C. Cope und E. R. Trumbull,
Org. Reactions, John Wiley a. Sons, New York,
11, 361 (1960).
- (2) C. H. Depuy und R. W. King,
Chem. Reviews, 60, 448 (1960).
- (3) C. C. J. Culvenor,
Rev. pure appl. Chem. Melbourne, 3, 83 (1953).
- (4) J. Thesing, W. Schäfer und D. Melchior,
Liebigs Ann. Chem. 671, 119 (1964).
- (5) F. Galinovsky und W. Fischer,
Mh. Chem. 87, 763 (1956).
- (6) M. Wiewiorowski und P. Baranowski,
Bull. Acad. polon. Sci. chim. 10, 543 (1962).
- (7) G. Wittig und H. Sommer,
Liebigs Ann. Chem. 594, 10 (1955).
- (8) J. M. Bobbitt, L. H. Amundsen und R. I. Steiner,
J. org. Chemistry, 25, 2230 (1960).
- (9) H. Pawelczyk,
Diplomarbeit, TH Darmstadt, (1964).
- (10) R. Huisgen und W. Kolbeck,
Tetrahedron Letters, 763 (1965).
- (11) R. Kreher und H. Pawelczyk,
Angew. Chem. 76, 536 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964).
- (12) R. Kreher und J. Seubert,
Angew. Chem. 76, 682 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).