

PYRROL-2,5-DIESSIGESTER UND TAUTOMERE VERBINDUNGEN

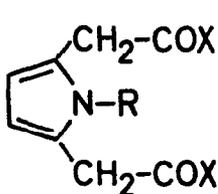
W. Flitsch und H. Peters

Organisch-Chemisches Institut der Universität

Münster

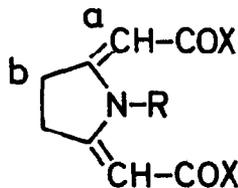
(Received in Germany 8 December 1967)

In der Literatur finden sich Synthesen von Verbindungen, die als Pyrrol-2,5-diessigester (I) angesprochen werden <sup>1,2)</sup>, deren UV-<sup>3,4)</sup> und NMR-Spektren <sup>4)</sup> aber für die tautomere Form II sprechen.



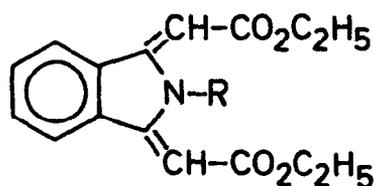
I

- a: R = H, X=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- b: R=CH<sub>3</sub>, X=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- c: R=CH<sub>3</sub>, X=OCH<sub>3</sub>
- d: R=CH<sub>3</sub>, X=OH



II

- a: R = H, X=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- b: R=CH<sub>3</sub>, X=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- c: R=CH<sub>3</sub>, X=OCH<sub>3</sub>



III

Wir fanden, daß man aus diesen Tautomeren (IIa und IIb) durch Behandlung mit mittelstarken Säuren die bisher nicht beschriebenen Pyrrol-2,5-diessigester Ia und Ib <sup>5)</sup> erhalten kann. Diese zeigen erwartungsgemäß im UV-Spektrum Endabsorption und im NMR-Spektrum Signale für pyrrolständige Protonen bei 4,2  $\tau$ . Ein Vergleich der Spektren der Tautomeren I und II ist an Hand der Tabelle möglich:

Unterschiedliche chemische Verschiebungen sowohl für die Methylenprotonen H<sub>a</sub> als auch für die Doppelbindungsprotonen H<sub>b</sub> in den Verbindungen IIa und IIb, die durch abschirmende Wirkungen der Estergruppe und des Stickstoffatoms verursacht sind, gestatten Aussagen über die Stellung der Ester- und Aminogruppe an der Doppelbindung: In IIa befinden sich beide Gruppen, da die  $\tau$ -werte für H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> größer sind als in IIb, in cis-Stellung, während sie in IIb trans-ständig sind. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei Bisäthoxycarbonyl-methylen-iminen (III) <sup>6)</sup> und anderen Enaminestern <sup>7)</sup>.

Tabelle

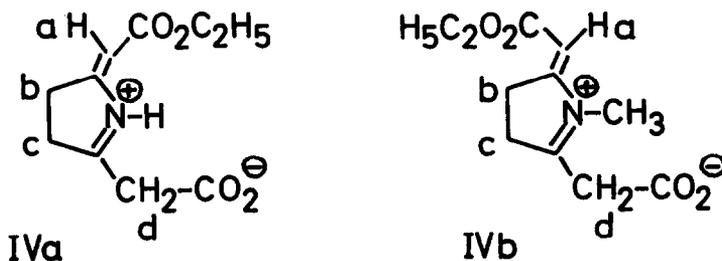
Verbindung	Fp(°C)	NMR-Spektren (in CCl <sub>4</sub> )			UV-Spektren		
		Chemische Verschiebung			(in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)		
		N-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	HC=	λ <sub>max</sub>	mμ(logε)	
Ia	Kp <sub>0,1</sub> 140		6,51(s)	4,15(d)	235(3,60)	S	
				J <sub>13</sub> =2,6 Hz			
Ib	30	6,54(s)	6,51(s)	4,22(s)	240(3,75)	S	
Id <sup>1)</sup> *	150 (Z)	6,70(s)	6,51(s)	4,30(s)	215(3,77)	S	
IIa <sup>1)</sup>	74/5		7,29(s)	5,21(s)	319(4,57)		
					310(4,55)	S	
IIb <sup>4)</sup> +	163/4	7,02(s)	6,89(s)	4,93(s)	315(4,80)		
					305(4,72)	S	
		H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	N-CH <sub>3</sub>	
IVa	73/4	4,53(s)	7,2(m)	7,6(m)	6,77(s)		283(4,43)
IVb	68/9	4,26(t)	6,8(m)	7,5(m)	6,60(s)	7,01(s)	290(4,45)
			J <sub>ab</sub> =1,3 Hz				

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs VARIAN A 56/60 aufgenommen. Chemische Verschiebungen in  $\tau$ -Werten bezogen auf TMS als inneren Standard. Solvens CCl<sub>4</sub>; \*) DMSO, +) CDCl<sub>3</sub>. Abkürzungen: s = Singlett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett, S = Schulter.

Pyrrol-2,5-diessigester der Literatur <sup>1,2)</sup> haben also in den hier beschriebenen Fällen die Struktur II. Vom N-Methyl-pyrrol-2,5-diessigsäure-dimethylester sind zwei Isomere beschrieben <sup>1)</sup>, von denen nach den Erfahrungen am Äthylesterisomerenpaar Ib/IIb das Produkt mit dem niedrigen Schmelzpunkt die Struktur Ic haben dürfte.

Die alkalische Hydrolyse von IIb führt zu einer Dicarbonsäure <sup>1)</sup>, die nach den spektroskopischen Eigenschaften (Tab.) N-Methyl-pyrrol-2,5-diessigsäure Id ist.

Die Umsetzung von Succinimid bzw. N-Methyl-succinimid mit Bromessigsäure-Bromessigester nach Reformatzki führt zu Verbindungen <sup>5)</sup>, die ein weiteres zu I und II tautomeres System charakterisieren.



Die NMR-Spektren der Verbindungen beweisen die Strukturen IVa und IVb (Tab.): Die Protonen  $H_b$  und  $H_c$  zeigen in beiden Fällen Signalgruppen vom AA'BB'-Typ.  $H_d$  ist ein Singlett mit dem relativen Gewicht zwei. In IVb koppelt  $H_a$  mit dem allyl-ständigen  $H_b$ . Die  $\tau$ -Werte von  $H_a$  und  $H_b$  sprechen für die in den Formeln angegebenen Anordnungen an der Doppelbindung.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur:

- 1) R.Willstätter, A.Pfannenstiel, Liebigs Ann. Chem. 422, 1 (1921).  
R.Willstätter, M.Brommer, *ibid.* 422, 23 (1921).  
C.D.Nenitzescu, E.Salomonica, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 1930 (1931).
- 2) H.Rappoport, C.G.Christian, G.Spencer, J.org.Chem. 19, 842 (1959).  
G.M.Badger, J.A.Elix, G.E.Lewis, Austr. J. Chem. 20, 1777 (1967).
- 3) W.Parker, R.A.Raphael, D.I.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1959, 2433.
- 4) W.Flitsch, V.v.Weissenborn, Chem. Ber. 99, 3444 (1966).
- 5) Die Analysen der Substanzen sind mit ihrer Struktur in Übereinstimmung. Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen IV ergaben befriedigende Werte.
- 6) W.Flitsch, H.Peters, Unveröffentlichte Versuche.
- 7) E.Winterfeld, Angew. Chem. 79, 389 (1967).