

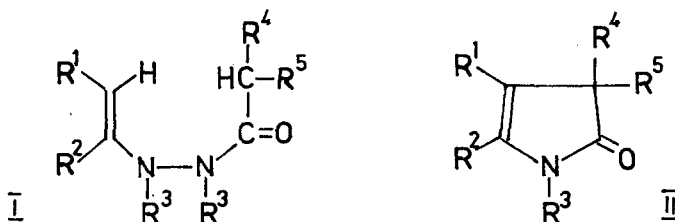
SYNTHESE VON PYRROLINONEN AUS ACYL-ENHYDRAZINEN

Helmut Fritz und Paul Uhrhan

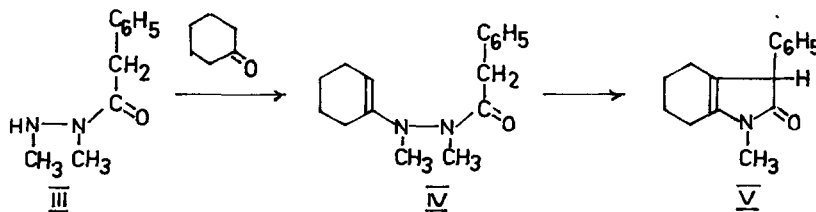
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Received in Germany 23 September 1971; received in UK for publication 4 October 1971)

Der basenkatalysierte Ringschluß von Phenylhydraziden zu Oxindolen unter Eliminierung von NH_3 ist als Brunnersche Oxindolsynthese bekannt ¹⁾. - In Fortführung unserer Arbeiten ²⁾ über Synthesen mit En-hydrazinen haben wir untersucht, ob auch Acyl-en-hydrazine der allgemeinen Formel I zu einer der Brunnerschen Reaktion ähnlichen Cyclisierung befähigt sind und sich in die entsprechenden Pyrrolinone (II) überführen lassen, die anderweitig nur schwer zugänglich sind und als Zwischenprodukte bei Naturstoffsynthesen Verwendung finden können.



Unsere Versuche verliefen positiv. Beispielsweise erhält man aus Cyclohexanon und Phenyllessigsäure-N,N'-dimethylhydrazid (III), Sdp.₁₃:173°, beim zwölfstündigen Kochen am Wasserabscheider mit Benzol als Schlepptomittel in 60% Ausbeute N,N'-Dimethyl-N-phenylacetyl-N'-cyclohexen-(1)-yl-hydrazin (IV), Sdp._{0.01}:180-185°. Dieses cyclisiert beim Erhitzen mit Na-methylat unter Abspaltung von Methylamin zum 2-Oxo-1-methyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindolin (V); Schmp. 78°:



Man kann annehmen, daß die starke Base an der zur CO-Funktion benachbarten CH₂-Gruppe ein Proton ablöst und so einen nukleophilen Angriff auf das β-C-Atom des En-hydrazin-Systems ermöglicht.

Für die Konstitution V sprechen die Elementaranalyse sowie das 60- und 100MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS als int. Standard): $\tau = 6.90-9.40$ (m; 8H, 4CH₂); $\tau = 7.10$ (s; 3H, NCH₃); $\tau = 2.56-3.00$ (m; 5H, Phenylprot.). Das Signal des Protons am C-3 erscheint bei $\tau = 6.45$ als "Quartett" mit gleicher Intensität der Linien. Die Multipllettstruktur ist unabhängig von der magnetischen Feldstärke. Demnach handelt es sich um eine Spinkopplung, und zwar offenbar um eine Homoallylkopplung mit den beiden Methylenprotonen am C-7. Die Kopplungskonstanten betragen $J_1 = 5.7$ und $J_2 = 11.0$ Hz. Diese für Homoallylkopplungen sehr hohen Werte sind auf die elektronischen Besonderheiten der drei ungesättigten Substituenten am C-3 zurückzuführen.

Die neue Reaktion ist bezüglich der Acyl- und der Carbonylkomponente variabel und gestattet die Darstellung der verschiedensten Pyrrolinone.

L i t e r a t u r

- 1) K.Brunner, Mh.Chem.61, 15(1932) und vorangehende Arbeiten. Zusammenfassung: P.L.Julian, E.W.Meyer und H.C.Printy in "Heterocyclic Compounds", herausgegeben von R.C.Elderfield, Verlag John Wiley und Sons, New York 1952, Bd.3, Seite 141.
- 2) H.Fritz und P.Uhrhan, Liebigs Ann.Chem.744, 81(1971).