

Pyrrolderivate durch Reaktion anionisierter Schiffbasen mit α -Halogenketonen

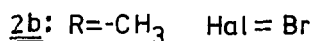
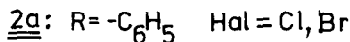
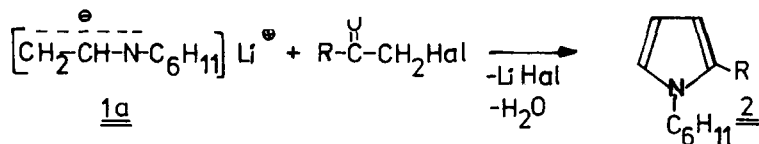
Georg Wittig, Rolf Röderer und Sven Fischer

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

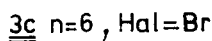
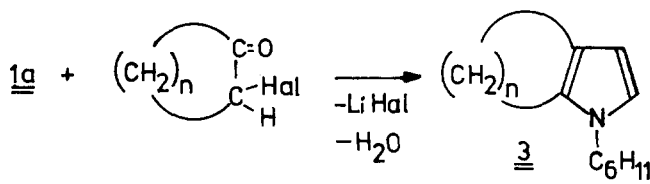
(Received in Germany 17 July 1973; received in UK for publication 26 July 1973)

Die Umsetzung anionisierter Schiffbasen mit α -Halogenketonen versprach neue Aufschlüsse zur Reaktionsweise metallierter Schiffbasen ¹⁾.

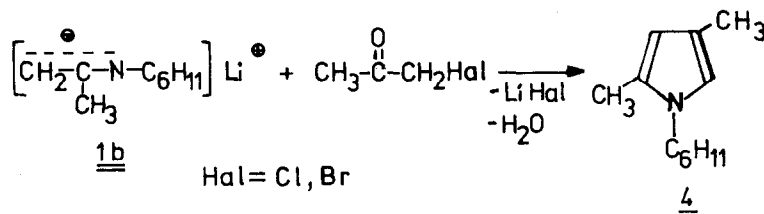
Nach Vereinigung von Lithium-äthylidencyclohexylamin 1a mit äquimolaren Mengen Phenacylchlorid bzw. -bromid in Äther bei -78°C ist der Gilman-Test ²⁾ negativ, während der Ehrlich-Test ³⁾ eine positive Reaktion zeigt. Nach Auftauen und Hydrolyse läßt sich durch Destillation der Ätherphase ein Öl isolieren, das laut Summenformel und ¹H-NMR-Spektrum die Struktur 2a eines 2-substituierten Pyrrolderivates aufweist. 1a und Bromaceton ergeben 2b.



Die Pyrrolderivate 3a-3c mit ankondensierten Carbocyclen lassen sich durch Reaktion von α -Chlorcyclohexanon, α -Bromcycloheptanon und α -Bromcyclooctanon mit 1a darstellen.



Aus Lithium-isopropylidencyclohexylamin 1b und Chlor- bzw. Bromaceton erhält man unter analogen Bedingungen 4.

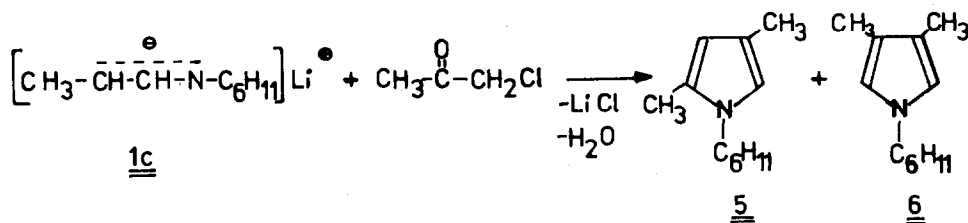


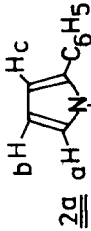
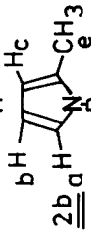
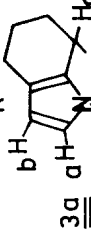
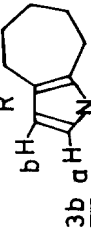
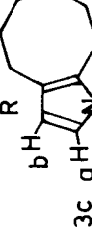
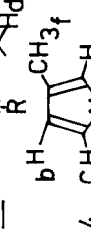
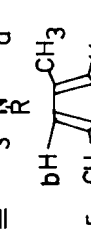
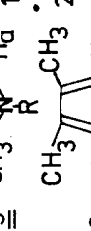
Aus der Substituentenanordnung der Pyrrolderivate 2 und 4 kann geschlossen werden, daß 1a und 1b nach verschiedenen Mechanismen reagieren. 1a sollte in einer S_N2 -Reaktion die Brommethylgruppe angegriffen haben; anschließend cyclisiert das Addukt aus der Enaminform und aromatisiert unter Wassereliminierung zum Pyrrolderivat 2.

1b hingegen hat sich bei der Bildung von 4 offensichtlich primär an die Carbonylgruppe addiert, da eine nukleophile Substitution das 2.5-Isomere erwarten läßt. Als Zwischenstufe der Cyclisierung wäre ein Epoxid möglich, das intramolekular durch einen nukleophilen Angriff der Enamin-Gruppe geöffnet wird.

Aus möglichen Reaktionen der ambidenten Anionen 1a-1c am Stickstoffatom lassen sich keine Pyrrolderivate ableiten.

Bestätigt wird das Auftreten zweier Reaktionstypen durch die Umsetzung von Lithium-propylidencyclohexylamin 1c mit Chloraceton. Es läßt sich ein Isomerengemisch der beiden Pyrrolderivate 5 und 6 isolieren, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Verhältnis 1:2 vorliegen. Möglicherweise bedingt die verminderte Nukleophilie von 1c das gleichzeitige Auftreten von Substitution und Addition.



VERBINDUNG	%	° Sdp. C/mmHg	H _a (6)	H _b	H _c	H _d	CH ₃ ^e	CH ₃ ^f	J _{ab} (Hz)	J _{ac}	J _{bc}
 2a	51	138-45/ 10 ⁻³	6.82 q	6.26 q	6.52 q				3	2.2	1.8
 2b	31	85-87/ 10 ⁻³	6.4 q	6.3 q	5.72 t		2.1		4	2.5	2.5
 3a	4.6	111-13/ 10 ⁻³	6.35 d	5.63 d		2.28- 2.68			3		
 3b	4.6	125-38/ 10 ⁻³	6.28 d	5.60 d		2.30- 2.70			3		
 3c	31	140-51/ 10 ⁻³	6.38 d	5.69 d		2.39- 2.80			3		
 4	4.0	77-80/ 0.06	6.22	5.48			2.1	1.94			
 5	82-85/ 0.06	6.25	5.47				2.12	1.93			
 6	4.2	6.25						1.86			

R=C₆H₁₁

Tab. 1

Alle Pyrrolderivate sind durch analytische Daten belegt. Tabelle 1 gibt Ausbeuten, Siedepunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Daten wieder.

R.Röderer dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

L i t e r a t u r

- 1) G.Wittig und H.D.Frommeld, Chem.Ber. 97,3548 (1964); G.Wittig und P. Suchanek, Tetrahedron 22,347 (1966); G.Wittig und H.Reiff, Angew.Chem. 80,8 (1968); G.Wittig, S.Fischer und M.Tanaka, Liebigs Ann.Chem. 1973, 1075; R.Röderer, Dissertation, Univ.Heidelberg 1973.
- 2) H.Gilman und F.Schulze, J.Amer.chem.Soc. 47,2002 (1925).
- 3) E.Stahl, Dünnschichtchromatographie, 2.Aufl., S.825, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1967.