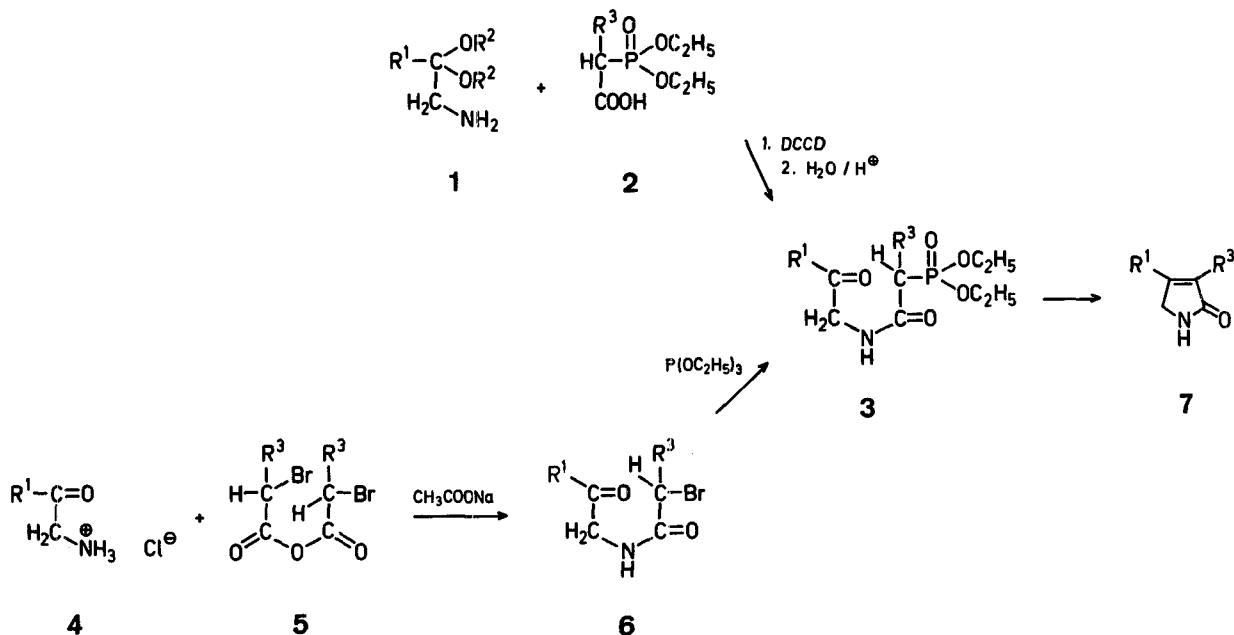


Zur Herstellung von 2-Oxo-3,4-dialkyl- Δ^3 -pyrrolinen

Hans PLIENINGER und Alfons MÜLLER

Organisch-chemisches Institut der Universität, D-69 Heidelberg

Unabhängig von Stork und Matthews¹ haben wir das gleiche Prinzip zur Synthese von 2-Oxo-3,4-dialkyl- Δ^3 -pyrrolinen (7) gefunden, jedoch die Zwischenprodukte in anderer, zum Teil einfacherer Weise gewonnen². Stork und Matthews bauen die für die Cyclisierung benötigten Ketophosphonsäureester (3) aus Carboxymethylphosphonsäureestern des Typs 2 und 1-Aminomethyl-acetalen (1) mittels Dicyclohexylcarbodiimid auf; wir kondensieren dagegen α -Brom-carbonsäure-anhydride (5) mit Aminomethylketon-hydrochloriden (4) zu kristallisierten α -(α -Brom-acylamino)-ketonen (6) und führen dann die Phosphonsäureester-Gruppe nach Michaelis-Arbuzov unter Bildung von 3 ein. Die Herstellung der oft nur schwer zugänglichen Aminoacetale 1, die wir anfangs auch selbst verwendet haben, entfällt bei unserem neuen Verfahren. Die Cyclisierung der Phosphonsäureester des Typs 3 zu 7 haben wir wie Stork und Matthews mit Natriumhydrid vorgenommen:



Die Gesamtausbeute an 7 ist 35 %, bezogen auf 4.

Die Synthese ist insbesondere für die bei Gallenfarbstoff-Synthesen wichtigen, in 5-Stellung unsubstituierten 2-Oxopyrrolin variationsfähig, da man die Aminomethylketone 4 über die aus Säurechloriden zugänglichen Chlormethylketone relativ einfach gewinnen kann.

2-Oxo-3,4-dimethyl- Δ^3 -pyrrolin (7, $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$):

N-(2-Brom-propanoyl)-aminoacetone (6, $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$): Aminoacetone-hydrochlorid (4, $R^1 = \text{CH}_3$; 1,095 g, 10 mmol) wird in α -Brom-propionsäureanhydrid (5, $R^3 = \text{CH}_3$; 3,166 g, 11 mmol) suspendiert. Dazu gibt man Natriumacetat (0,5 g) und gesättigte Natriumacetat-Lösung (30 ml). Das Reaktionsgemisch wird 5 Minuten geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird mehrfach mit insgesamt 200 ml Essigsäure-äthylester ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (50 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird dann mit Wasser (2 $\times$ 50 ml) gewaschen und die wäßrige Phase

nochmals mit Essigsäure-äthylester (2 $\times$ 25 ml) ausgeschüttelt. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus Petroläther (Kp: 60–70°) umkristallisiert; Ausbeute: 1,5 g (72 %); F: 84°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$ (207,9)

ber.	C 34,63	H 4,81	N 6,73	Br 38,43
gef.	35,08	4,88	6,70	38,07

Phosphonsäureester 3 ($R^1 = R^3 = \text{CH}_3$): Verbindung 6 ($R^1 = R^3 = \text{CH}_3$; 4,2 g, 20 mmol) wird mit Triäthylphosphit (6,65 g, 40 mmol) 4,5 Stunden unter Rückfluß (180°) erhitzt. Bei der Destillation geht ab $K_{p,0,1}$: 146° der gelbliche Phosphonsäureester über; Ausbeute: 3,8 g (70%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_5\text{P}$ (275,0)

ber.	C 45,31	H 7,60	N 5,28	P 11,67
gef.	44,86	7,26	5,89	11,74

2-Oxo-3,4-dimethyl- Δ^3 -pyrrolin: Man suspendiert Natriumhydrid (0,97 g, 42 mmol) in wasserfreiem Glykol-dimethyläther (25 ml). Hierzu läßt man bei maximal 40° (Kühlung) unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit langsam den Phosphonsäureester 3 ($R^1 = R^3 = \text{CH}_3$; 3,2 g, 12 mmol) tropfen. Nach 2 Stunden wird das Gemisch auf das gleiche Volumen Eis gegossen und das Produkt 7 nach Plieninger und Decker³ isoliert; Ausbeute: 0,9 g (70 %).

Eingang: 30. Juli 1970

¹ G. STORK, R. MATTHEWS, Chem. Commun. 1970, 445.

² A. MÜLLER, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1969.

³ H. PLIENINGER, E. DECKER, Liebigs Ann. Chem. 654, 165 (1962).