

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 13. Mitt.¹:

Die thermische Stabilität der geometrischen Isomeren von Arylmethylidenpyrrolinonen

Von

**Heinz Falk, Karl Grubmayr, Otmar Hofer, Franz Neufingerl
und José M. Ribó**

Lehrkanzel für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

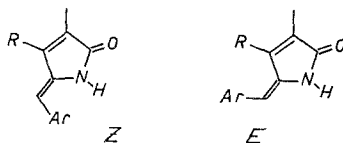
(Eingegangen am 11. Dezember 1975)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XIII.: The Thermal Stability of the Geometrical Isomers of Arylmethylidenpyrrolinones

From kinetic studies and the investigation of several model compounds it has been deduced that the interconversion of (*E*)- and (*Z*)-arylmethylidenpyrrolinones proceeds via a thermal accessible dipolar (singlet) state thus being analogous to the many known thermal (*Z*)—(*E*)-isomerizations. There is a pronounced dependence of this reaction on the solvent and the substitution of the aryl part of the molecule; the equilibrium position between (*Z*)- and (*E*)-isomers is determined by the substituent in position "4" of the pyrrolinone ring.

Einleitung

In den bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Gallenpigment-Partialstrukturen „Pyrromethenone“ bzw. deren Aryl-analoga der allgemeinen Form



klassische geometrische Isomere sind^{2, 3}. (*Z*)- und (*E*)-Isomeres lassen sich mit Hilfe einer Photoreaktion ineinander überführen und auch bei Raumtemperatur voneinander trennen. Es stellte sich weiters

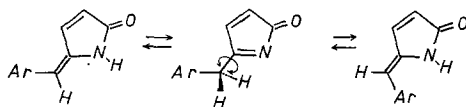
heraus, daß die Lichtabsorption dieser Systeme von der Natur des Substituenten R mitbestimmt wird⁴. Für den Fall, daß R raumerfüllender als H, also z. B. Methyl ist, führt dies beim (*E*)-Isomeren zur Bevorzugung eines Konformationszustandes (gekennzeichnet durch den Diederwinkel θ an der Aryl—Methin-Bindung), der sich von dem des (*Z*)-Derivates unterscheidet und so die unterschiedliche Lichtabsorption verursacht. Dieser Rest R dirigiert auch das Isomerenverhältnis bei der kinetisch kontrollierten Bildungsreaktion².

Bei diesem Stand des Wissens drängt sich die chemisch orientierte Frage nach der thermischen Stabilität der geometrischen Isomeren ebenso wie jene nach der mechanistischen Grundlage für die gegebenenfalls vorhandene Interkonversionsreaktion auf. Die Beantwortung derselben ist ja für die Chemie und Stereochemie von Gallenpigmenten von grundlegender Bedeutung.

Die vorliegende Untersuchung behandelt die thermische Reaktivität von Modellsystemen (5-Arylmethyliden-3-pyrrolin-2-onen) und die damit zusammenhängenden mechanistischen Aspekte.

Methodisches

Ausgehend von der Struktur der Arylmethylidenpyrrolinone gibt es für die thermische Isomerisierungsreaktion an der exocyclischen Doppelbindung des Lactamringes vier mechanistische Möglichkeiten. Die drei üblichen Wege der Isomerisierung einer Doppelbindung, nämlich über einen Triplettzustand, Singlettzustand oder polaren Übergangszustand wurden umfassend behandelt⁵. Demnach sollte die Untersuchung der Aktivierungsgrößen eine Unterscheidung zwischen ersterem und den beiden folgenden Mechanismen ermöglichen. Im vorliegenden Fall ist auch noch ein vierter Weg denkbar, nämlich jener, der über tautomere Formen führt, die an der Stelle der exocyclischen Doppelbindung eine Einfachbindung aufweisen:



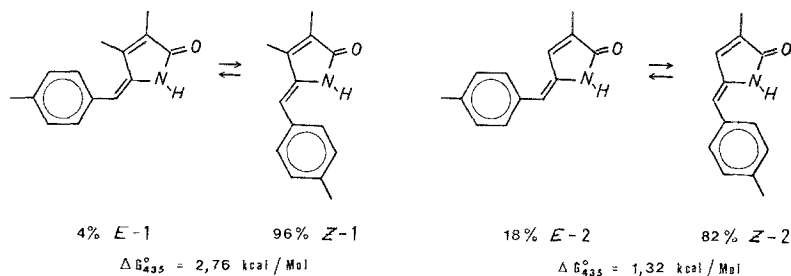
Die Entscheidung darüber sollte durch Isotopenaustauschexperimente oder geeignete Derivatbildung (Fixierung tautomerer Strukturen) möglich sein.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die thermodynamische Stabilität der geometrischen Isomeren

Für die Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes zwischen (*Z*)- und (*E*)-isomeren Arylmethylenpyrrolinonen und deren Ursache wurden Äquilibrierungsversuche (Mesitylen, 162 °C, vgl. Exper. Teil) ausgehend von reinem (*Z*)- bzw. (*E*)-Isomeren [(*Z*)- und (*E*)-1, (*Z*)- und (*E*)-2] durchgeführt; die dabei erhaltenen Daten sind im Schema 1 enthalten.

Schema 1



Einmal mehr zeigt sich die entscheidende Rolle der Methylgruppe in Stellung 4: sie bestimmt das Isomerenverhältnis bei der Bildungsreaktion², das Konformationsgeschehen (und damit die Lichtabsorptionseigenschaften⁴) und nun schließlich auch die extreme Gleichgewichtslage zwischen den geometrischen Isomeren. Im vorliegenden Fall ist die Abschätzung der Entropiedifferenz zwischen den Isomeren problemlos*, sie führt zu einem vernachlässigbaren Anteil, so daß für beide Verbindungen $\Delta H^{\circ} = \Delta G_{435}^{\circ}$ wird. Damit läßt sich die Gleichgewichtslage bei Raumtemperatur (20 °C) extrapolieren: Es liegen 0,88% (*E*)-1 bzw. 9,5% (*E*)-2 vor!

2. Die Aktivierungsgrößen

Wegen der stark zugunsten der (*Z*)-Isomeren verschobenen Gleichgewichtslagen konnten genaue Daten nur für die Reaktion (*E*) → (*Z*) erhalten werden. Die Reaktion ist bis etwa 150 °C kaum beobachtbar, daher ist wegen des kleinen Temperaturintervalles der A-Term nur abzuschätzen. Für (*E*)-2 konnten hinreichend genaue Daten nur bei der höheren Temperatur erhalten werden, was aber immerhin einen Vergleich mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bei **1** erlaubt.

* Wegen der geringen Unterschiede zwischen den beiden Isomeren ist der Beitrag aus der Schwingungsentropie sicher bedeutungslos, so daß man aus den Zustandssummen der Rotation (berechnet mit Hilfe des Rechenprogrammes COORD⁶) ein $\Delta S^{\circ} = 0,03 \text{ Cl}$ erhält; dies ist zu vernachlässigen.

Zunächst zeigt sich bei Auftragung von $\ln(c_E^0 - c_E^\infty)/(c_E - c_E^\infty)$ gegen die Zeit, daß die Reaktion im Falle von $(E)\text{-}1 \rightarrow (Z)\text{-}1$ und $(E)\text{-}2 \rightarrow (Z)\text{-}2$ erster Ordnung ist. Bei 162 °C (Mesitylen) wird für $(E)\text{-}1 \rightarrow (Z)\text{-}1$ ein $k = 7,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bei 150 °C $k = 3,2 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gemessen, woraus $E_a = 25,2 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol}$ und $\log A = 19,7 \pm 3$ folgt. Der $\log A$ -Wert weicht demnach von der üblichen Größe von 10–14 für thermische Singlett- oder Dipolar-Isomerisierungen⁵ etwas nach oben ab; jedenfalls aber nicht nach unten, was als ein Argument für einen Triplettmechanismus zu werten wäre⁷. Er entspricht einer negativen Aktivierungsentropie — ein Hinweis auf einen polaren Übergangszustand.

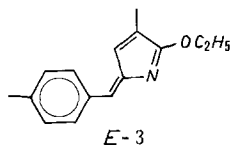
Für die Reaktion $(E)\text{-}2 \rightarrow (Z)\text{-}2$ ist bei 162 °C die Geschwindigkeitskonstante $k = 1,6 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, eine Verlangsamung der Reaktion, welche die gegenüber $(E)\text{-}1$ (Methyl in Stellung 4!) geringere sterische Spannung in $(E)\text{-}2$ unterstreicht.

Damit ist der mechanistische Aspekt auf die thermische Dipolar- bzw. Singlett-Mechanistik oder auf den Ablauf über Tautomere eingengt. Die Entscheidung darüber wurde wie folgt getroffen.

3. Tautomere als Zwischenprodukte?

Zwei Experimente können zur Klärung dieses Problems beitragen: die Austauschbarkeit von Schlüsselpositionen durch Deuteronen im Verlaufe eines Isomerisierungsexperimentes und die Blockierung oder Lokalisierung kritischer Doppelbindungspositionen oder Protonen.

Dazu wurde zunächst ein am Methin-Fragment deuteriertes 3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenyldeuteromethyliden)-3-pyrrolin-2-on [(Z)-1-*d*₁] synthetisiert, zum (E) -Isomeren photoisomerisiert (hiebei bleibt D vollständig erhalten) und unter den Bedingungen der Kinetik-Messungen (Mesitylen, 162 °C) äquilibriert. Die dabei zurückgewonnenen (E) - und (Z) -Isomeren zeigten einen unveränderten Deuterierungsgrad an der Methinposition. Auch bei mehrtägigem Stehen von (E) - bzw. $(Z)\text{-}1$ bei Raumtemperatur mit CD₃OD bzw. CF₃COOD wird ausschließlich N—H zu N—D (innerhalb von wenigen Sekunden) ausgetauscht, alle anderen Positionen bleiben dabei unberührt.



Das zweite Experiment ist die Isomerisierung der Verbindung $(E)\text{-}3$. Dabei wird das einzige „bewegliche“, für eine Tautomerie wesentliche Proton über die Alkylierung blockiert und dadurch gleichzeitig

die Lactimform fixiert. Ein Wert von $k = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (162 °C, Mesitylen) zeigt, daß diese Veränderung des Moleküls bezüglich der Isomerisierungsreaktion ohne Konsequenzen bleibt [vgl. (*E*)-2 $\rightarrow$ (*Z*)-2, $k = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$].

Dieser Befund zusammen mit dem des Austauschexperimentes beweist, daß Tautomere bei der (*E*)-(Z)-Isomerisierung *keine* Rolle spielen.

Hier sei noch auf die interessanten Eigenheiten der durch O-Alkylierung in der Lactimform fixierten Derivate hingewiesen: Ihre Bildung erfolgt in der üblichen Weise (Triäthylxonium-tetrafluoroborat)⁸ aus den geometrischen Isomeren, ohne daß hierbei Konfigurationsänderung eintritt. Durch Zusatz von N-Äthyl-N,N-diisopropylamin wird das O-Alkylierungsprodukt gegenüber dem N-Alkylierungsderivat zurückgedrängt. Da eine präparative Trennung nicht befriedigend möglich war, soll darüber später berichtet werden. Ebenso sei vorbehaltlich einer ausführlichen Untersuchung der Photochemie dieser Systeme auch erwähnt, daß wir bei den O-alkylierten Derivaten keine Photoisomerisierung erreichen konnten.

In bezug auf die Koordinationsfähigkeit der O-alkylierten Isomeren bei Lanthaniden-Verschiebungsexperimenten ist festzustellen, daß das (Z)-Isomere bei Zusatz von 33 Mol% Reagens keine ($\pm 0,5 \text{ Hz}$) Verschiebung gibt, wogegen beim (*E*)-Isomeren geringe Verschiebungen erhalten werden, welche mit Hilfe des PDIGM-Verfahrens^{9, 10} jedoch nicht zu signifikanten Resultaten ausgewertet werden konnten. Es sieht so aus, als läge ein Gemisch von N- und O-koordinierter Species vor.

Die UV-Absorption von Verbindung (*E*)-3 unterscheidet sich von der des Eduktes (*E*)-2 unwesentlich, wenn man von einer geringfügig hypsochromen Verschiebung der „Hauptbande“ absieht. Dies ist ein Verhalten, das durch PPP-SCF-LCAO-MO-CT¹¹-Rechnungen glatt reproduziert wird. Es zeigt sich also hier einmal mehr, daß Lactam- und Lactim-Form nur schwierig voneinander zu unterscheiden sind. Dieses Problem der Tautomerie von Arylmethylidenpyrrolinonen und insbesondere von Pyrromethenonen soll in einer künftigen Mitteilung eine umfassende Behandlung erfahren.

4. Einflüsse des Reaktionsmediums

Wie die Abb. 1 zeigt, ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung von (*E*)-1 vom Lösungsmittel abhängig. Bemerkenswert ist vor allem das praktisch vollständige Ausbleiben der Reaktion im protischen Lösungsmittel — ein Umstand, der bei der Isolierung der geometrischen Isomeren des 3,4-Dimethyl-5-(1*H*)-2,2'-pyrromethenons³ die entscheidende Rolle gespielt hat; diese konnten nur bei Verwendung von Methanol erhalten werden.

Obwohl solche Lösungsmittelabhängigkeiten bei der Isomerisierung von Doppelbindungen nicht selten sind¹², besteht hinsichtlich ihrer Ur-

sache kaum Klarheit. Die deutliche Verringerung der Barriere beim aprotischen Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante dürfte aber auf einen polaren Übergangszustand hinweisen.

5. Katalytische Einflüsse

Im Gegensatz zu unpolaren Doppelbindungssystemen, bei denen die thermische Isomerisierung durch Basen oder Säuren kaum kataly-

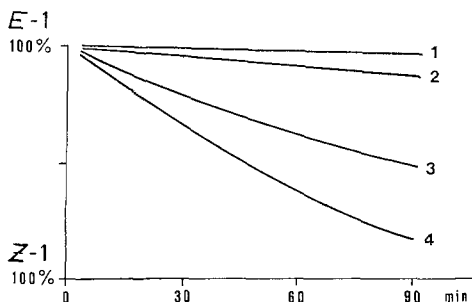


Abb. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion $(E)\text{-}1 \rightarrow (Z)\text{-}1$ (150 °C); Äthylenglykol (1), o-Dichlorbenzol (2), Mesitylen (3), Dimethylformamid (4)

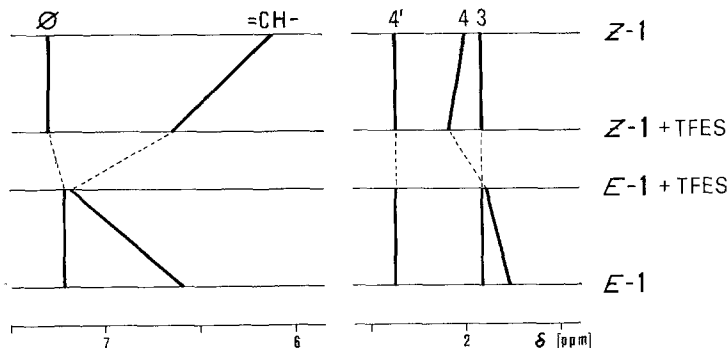


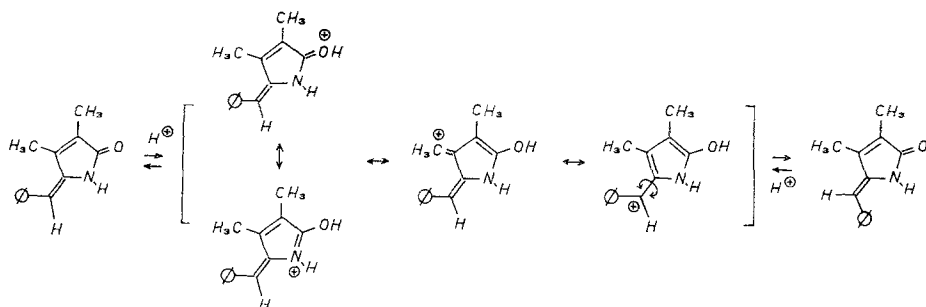
Abb. 2. NMR-Spektren von $(Z)\text{-}1$ und $(E)\text{-}1$ und deren Protonierungsprodukten

siert wird, sollte das basische Lactam-C=O (vgl. die ausgeprägte Koordinationsfähigkeit dieses Zentrums bei Lanthaniden-Verschiebungsexperimenten²⁻⁴) einer Protonierung zugänglich sein. Diese könnte zu einer Absenkung der Barriere an der exocyclischen Doppelbindung des Lactamringes bzw. zur Stabilisierung polarer Strukturen im Übergangszustand führen.

Basenzusatz (äquimolare Menge von N-Äthyl-N,N-diisopropylamin) zu einem Isomerisierungsansatz $(E)\text{-}1 \rightarrow (Z)\text{-}1$ ergab dementsprechend keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Zusatz

von etwa einem Mol% Trifluoressigsäure jedoch eine dramatische Beschleunigung. [Eine äquimolare Menge Trifluoressigsäure in o-Dichlorbenzol führte in einem NMR-Experiment innerhalb der Aufnahmezeit des Spektrums bei 100 °C zur Einstellung des (*E*)-(Z)-Gleichgewichts.] Dabei ist die Verschiebung der NMR-Signale von (*E*)- und (*Z*)-1 bei Zusatz von Trifluoressigsäure (20 °C, CDCl₃) auffallend (s. Abb. 2). Die kräftigen Verschiebungen der CH₃-Gruppe in „4“ und besonders des Methinprotons zeugen bei unveränderten Lagen der anderen Signale von der starken Beteiligung (Ladungsdelokalisation) dieser Zentren. Bei einem Isomerisierungsversuch in Gegenwart von H⁺ mit der deuterierten Verbindung (*E*)-1-*d*₁ wird D nicht ausgetauscht. Im folgenden Gleichgewichts- und Mesomerieschema 2 findet die Säurekatalyse eine spekulative Erklärung.

Schema 2



Es sei hier betont, daß die numerischen Daten dieser Untersuchung mit etwas Vorbehalt zu behandeln sind, da trotz aller Vorsichtsmaßnahmen (vgl. Exper. Teil) die Anwesenheit von Protonen nie völlig ausgeschlossen werden kann (s. hierzu jedoch den Verlauf des Experimentes mit Basenzusatz, der nahelegt, daß das Ergebnis des unkatalysiert ablaufenden Experimentes nicht durch eine Kontamination mit Protonen beeinflusst ist). Dazu kommt noch die Labilität des Lactamprotons sowie gegebenenfalls Isoassoziationsgleichgewichte¹³, die ebenfalls für die beobachteten Geschwindigkeiten eine gewisse Rolle spielen können. An den generellen, die Isomerisierung bzw. die thermische Stabilität der geometrischen Isomeren von Arylmethylenpyrrolinonen bestimmenden Faktoren ändert diese Unsicherheit im numerischen Bereich allerdings nichts.

6. Substituenteneinflüsse

Die thermische Isomerisierung von Arylmethylenpyrrolinonen verläuft demnach wie viele analoge Isomerisierungen von Doppelbindungen über einen polaren Zustand; es war naheliegend, den Einfluß polarisierender Substituenten auf dieses Reaktionsgeschehen zu

dokumentieren. Da mit dem Lactamring die Polarität der Doppelbindung nach einer Seite hin vorgegeben ist, sollten Substituenten am Arylteil zu einer Änderung der Isomerisierungsschwelle führen.

Quantitative Zusammenhänge zwischen Geschwindigkeitskonstanten und Substituentenparametern sollen nicht hergestellt werden; es genügt festzustellen, welche Art von Substituenten die Reaktion verzögern oder beschleunigen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten einiger substituierter Derivate, geordnet¹⁴ nach der Fähigkeit ihrer Substituenten X, an einer bestimmten Position des Phenylrestes (m, p) ein Elektronenpaar in das System zu delokalisieren.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (E) → (Z) für substituierte Phenylmethylenpyrrolinone (Lösungsmittel: Mesitylen)*

Verbindung	X	k, s ⁻¹	t, °C
4	p-Cl	2,9 · 10 ⁻⁵	162
1	p-CH ₃	7,3 · 10 ⁻⁵	162
5	m-N(CH ₃) ₂	7,0 · 10 ⁻⁴	124
6	p-N(CH ₃) ₂	1,0 · 10 ⁻³	124

Diese Daten zeigen, daß Substituenten, die an einer „konjugativ günstigen“ Stelle zu einer Ladungsdelokalisation in das System führen, die Barriere für die Doppelbindungsrotation senken.

Die elektronischen Eigenschaften der Substituenten manifestieren sich auch in den UV-Spektren dieser Verbindungen: Die Lage der langweiligen Bande variiert in einem Bereich von etwa 70 nm. Abb. 3 zeigt die stark bathochrome Verschiebung, die von elektronenabgebenden Substituenten verursacht wird.

Wie das Spektrum des Protonierungsproduktes von (Z)-6 zeigt, kann diese Eigenschaft in ihr Gegenteil verkehrt werden, wenngleich dies im Fall von (E)-5 und (E)-6 auch nicht zu einer Verlangsamung der Isomerisierungsreaktion führt. Der stark elektronenanziehende Substituent N(CH₃)₂ · H⁺ scheint in diesem Fall die Polarität der exocyclischen Doppelbindung umzukehren. Zur Ergänzung sind in Abb. 3 auch die Spektren von (Z)-3,4-Dimethyl-5-(4-hydroxyphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on [(Z)-7] und dessen Deprotonierungsprodukt (Zusatz der äquivalenten Menge Natriumäthylat; diese Verschiebung ist bei Zusatz von Säure völlig reversibel) enthalten. Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Elektronenüberschuß-Arylrest

„Pyrrol“ bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Stabilität weitgehend dem $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ -Rest ähnelt. Die spektroskopischen Verschiebungen in der Verbindungsreihe **1**, **2**,

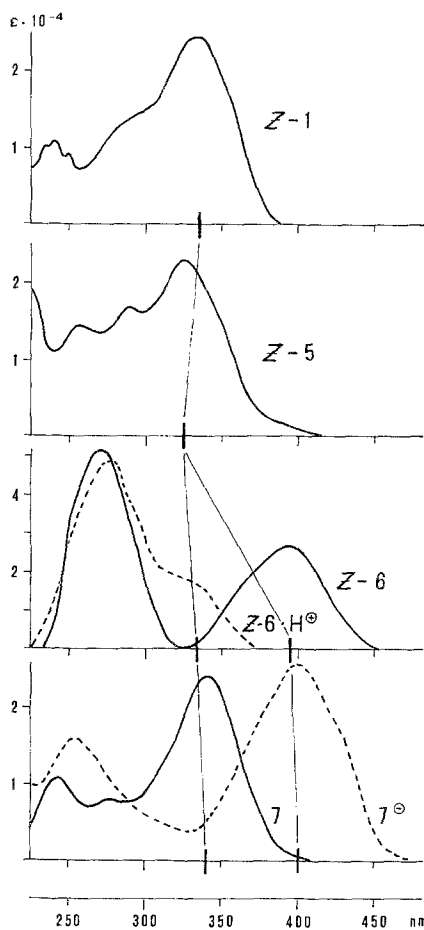


Abb. 3. Vergleichende UV-Spektroskopie bei substituierten Phenylmethylenpyrrolinonen der Konfiguration (Z) (Äthanol)

5, **6**, **7** und deren Protonierungs- bzw. Deprotonierungsprodukten werden durch PPP-SCF-LCAO-MO-CI¹¹-Rechnungen einwandfrei wiedergegeben, ohne daß dabei an der bei Verbindungen wie **1** gefundenen⁴ mittleren Verdrehung der Aryl—Methin-Bindung etwas geändert werden muß.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen des Projektes Nr. 2732 vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziell unterstützt. Die Mittel zum Ankauf des Flüssigkeitschromatographen stammen aus demselben Fonds (Projekt Nr. 1635). Das Cary-15-Spektrophotometer wurde von der Stiftung Volkswagenwerk erworben. Frl. *H. Martinek* danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die unkorrigierten Schmelzpunkte bestimmte man auf einem *Kofler*-Heiztischmikroskop. Für die Aufnahme der NMR-, UV- und Massen-Spektren standen die Varian A 60 A-, CARY-15- und Varian MAT CH-7 Spektrometer zur Verfügung. Die Äquilibrierungsexperimente führte man in Pyrex-Ampullen aus, die Lösungen von (*E*)- bzw. (*Z*)-1 und (*E*)- bzw. (*Z*)-2 in Mesitylen (mehrfach über K destilliert) wurden am Hochvak. durch Einfrier—Auftau-Cyclen vor dem Abschmelzen der Ampullen entgast. Die Thermostatierung erfolgte durch Einhängen in Mesitylendampf; Licht wurde bei allen Experimenten durch die Verwendung von „inaktinischem“ Glas (Sovirel) ausgeschlossen. Die Mengenverhältnisse der (*Z*)- und (*E*)-Isomeren (sie waren nach Ablauf von etwa 8 Stdn. praktisch konstant) ermittelte man durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Hupe & Busch, nunmehr Hewlett-Packard UFC-1000/6, Säule: 1 m × 3,2 mm Sil-X-II, Lösungsmittel n-Hexan/CHCl₃ = 80/20, UV-Detektor 254 nm), nachdem man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur am Hochvak. abgedampft hatte. Entsprechend wurde bei den Kinetik-Messungen verfahren — die Probenabnahme erfolgte jedoch mittels Injektionsspritze durch einen Durchstichstopfen; als Schutzgas fand Argon Verwendung (Entgasung durch mehrfache Abpump—Argonbegasungs-Cyclen). Alle Lösungsmittel waren rigoros wasserfrei und über Alkali frisch destilliert. Besondere Sorgfalt wurde auf das Vorwaschen mit Alkali und Pufferlösungen bei den verwendeten Glasgefäßen angewandt. Die technischen Details der Aufnahme von Lanthaniden-Verschiebungsexperimenten wurden bereits mitgeteilt². Für die präparative Trennung der Isomerengemische verwendete man Dünnschichtplatten (Kieselgel HF₂₅₄, 0,5 mm, CHCl₃/CH₃OH = 30/1). Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen waren zufriedenstellend.

(*Z*)- und (*E*)-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
 [(*Z*)- und (*E*)-1]
 stellte man nach ² dar.

(*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenyldeuteromethyliden)-3-pyrrolin-2-on
 [(*Z*)-1-d₁; C₁₄H₁₄DNO]

Dies wurde wie oben nach ² aus 4-Methylbenzaldehyd-*d*₁ (hergestellt nach ¹⁵, Deuterierungsgrad 97%) gewonnen: Schmp. 197—201° [vgl. (*Z*)-1: 203—204°]. Das NMR-, IR- und UV-Spektrum ist dem von (*Z*)-1² vergleichbar [Fehlen des =CH-Signals und Änderung der Kopplungscharakteristik, welche die in ² festgestellte Kopplung zwischen =CH— und CH₃³

sowohl in (*Z*)- als auch in (*E*)-**1** bestätigt]. Ebenso verhält es sich mit dem MS ($M^+ = 214$), aus dem sich ein Deuterierungsgrad von 97% ableiten läßt.

(E)-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenyldeuteromethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*E*)-**1-d**₁; C₁₄H₁₄DNO]

Durch Photoisomerisierung von (*Z*)-**1-d**₁ nach²: Schmp. 212—217° [vgl. (*E*)-**1**: 207—211°]. Bezüglich NMR-, UV- und Massen-Spektren siehe oben; der Deuterierungsgrad blieb bei der Photoisomerisierung unverändert.

(Z)-3-Methyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**2**; C₁₃H₁₃NO]

Die Darstellung erfolgte analog zum 4-Brom-2-methylphenylderivat⁴, Auftrennung der im Verhältnis 1:1 gebildeten Isomeren ($R_f^Z = 0,7$; $R_f^E = 0,4$) durch präp. DC gab in Ausb. von je 40% (*Z*)- und (*E*)-**2**; Schmp. 195—196°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 8,10 (breit, NH), 7,31 (s-artig, H₄^{aromat.}), 6,82 (verbreit. s, =CH—), 2,37 (s, CH₃^{aromat.}), 2,02 ppm (verbreit. s, CH₃³).

MS (70 eV, 20°): $M^+ = 199$ (Fragmentierung in Einklang mit der Struktur).

IR (KBr): 1666 cm⁻¹ (C=O).

UV (Äthanol): 357 (sh, 18 400), 339 (27 500), 325 (sh, 23 300), 254 (2 200), 246 (5 500), 238 nm (6 000) (ϵ).

(E)-3-Methyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*E*)-**2**, C₁₃H₁₃NO]; Schmp. 185°

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 8,92 (breit, NH), 7,30 (s-förmig, H₄^{aromat.}), 7,22 (s-artig, H⁴), 6,50 (verbreit. s, =CH—), 2,37 (s, CH₃^{aromat.}), 2,05 ppm (verbreit. s, CH₃³).

MS (70 eV, 20°): $M^+ = 199$ [deckungsgleich mit dem MS von (*Z*)-**2**].

IR (KBr): 1682 cm⁻¹ (C=O).

UV (Äthanol): 340 (20 800), 254 (5 400), 250 (7 100), 242 nm (7 000) (ϵ).

(E)-2-Äthoxy-3-methyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*E*)-**3**; C₁₅H₁₇NO]

50 mg (*E*)-**2** löste man in 2 ml trockenem CH₂Cl₂ und gab unter Ar-Schutz 150 mg Triäthylxoniumtetrafluoroborat (Fluka) zu. Nach 16 Std. Stehen bei Raumtemp. schüttelte man mit gesätt. Na₂CO₃-Lösung aus und chromatographierte das nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Abrotieren erhaltene Rohprodukt (DC) ($R_f^{E-3} \cong 0,85$, $R_f^{E-2} \cong 0,4$). Man erhielt so 35 mg (62% d. Th.) weiße Kristalle, Schmp. 74—75°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 7,28 (Schwerpunkt d. aromat. AA'BB'-Systems), 7,10 (breites s, =CH— + H⁴), 4,50 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,38 (s, CH₃^{aromat.}), 2,02 (d, $J = 1,5$ Hz, CH₃³), 1,46 ppm (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃).

MS (70 eV, 20°): $M^+ = 227$ (Fragmentierung in Einklang mit der Struktur).

UV (Äthanol): 330 (24 400), 238 nm (7 700) (ϵ).

Die analoge Reaktion, von (*Z*)-**2** ausgehend, gab das (*E*)-**3** entsprechende (*Z*)-**3**-Derivat, es wurde aber aus Substanzmangel nur für die Vergleichsmessungen verwendet und vorläufig durch MS, R_f und UV charakterisiert.

(*Z*)- und (*E*)-3,4-Dimethyl-5-(4-chlorphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)- und (*E*)-**4**]

wurden in einer vorangegangenen Mitt. beschrieben².

(*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(3-dimethylaminophenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**5**, C₁₅H₁₈N₂O]

3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on wurde unter den Lit.² Bedingungen mit 3-Dimethylaminohydroxymethylbenzol (dieses Produkt wird nämlich lt. NMR anstatt 3-Dimethylaminobenzaldehyd bei dessen Darstellung nach¹⁶ erhalten!) umgesetzt. Durch präp. DC wurden dabei 23% d. Th. an (*Z*)-**5** isoliert. Schmp. 197—201°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 7,22, 6,73 (Schwerpunkte des arom. ABCX-Systems), 6,13 (verbreitertes s, =CH—), 3,00 [s, N(CH₃)₂], 2,12 (verbreit. s, CH₃⁴), 1,95 ppm (verbreit. s, CH₃³). Kern-Overhauser-Effekt (=CH— $\leftrightarrow$ CH₃⁴): 18%.

MS (70 eV, 70°): M^+ = 242 (Fragmentierung im Einklang mit der Struktur).

IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O).

UV (Äthanol) siehe Abb. 3.

(*E*)-3,4-Dimethyl-5-(3-dimethylaminophenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*E*)-**5**; C₁₅H₁₈N₂O]

Durch Photoisomerisierung² von (*Z*)-**5** und nachfolgende Auftrennung durch DC. Schmp. 173—177°.

NMR (CDCl₃/CD₃OD 1/2, δ , 60 MHz): 7,5 (Schwerpunkt des arom. ABCD-Systems), 6,60 (verbreit. s, =CH—), 3,30 [s, N(CH₃)₂], 1,88 (verbreit. s, CH₃³), 1,77 ppm (verbreit. s, CH₃⁴).

MS (70 eV, 60°): deckungsgleich mit dem von (*Z*)-**5**.

UV (Äthanol): 333 (sh., 3 900), 280 (5 600), 248 nm (6 300) (ϵ).

(*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(4-dimethylaminophenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**6**; C₁₅H₁₈N₂O]

1. Zur Darstellung durch Kondensation von 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd vgl. ², ¹⁷.

2. Bemerkenswert ist eine Bildungsreaktion von (*Z*)-**6**: 149 mg 4-Dimethylaminobenzaldehyd (1 mMol) wird in 3 ml CH₂OH gelöst und zusammen mit einer Lösung von 111 mg 4,5-Dimethyl-6*H*-1,2-oxazin (1 mMol) in 2 ml 4*N*-NaOH (8 mMol) 2 Std. am Wasserbad erwärmt. Nach Absaugen und Umkristallisieren (CH₃OH) erhielt man so 13% d. Th. an (*Z*)-**6** (in allen Belangen identisch mit dem unter 1. dargestellten authent. Material). Dies zeigt, daß das genannte Oxazin einen Punkt der Tautomeriehyperfläche darstellt, auf der auch das entsprechende Pyrrolinon zu liegen kommt. In der Lit.¹⁸ wird postuliert, daß durch Erwärmen dieses Oxazins 3,4-Dimethylpyrrol gebildet wird, was wir aber nicht bestätigen

können. Mit Ausnahme des hier beschriebenen Abfangversuches konnten wir jedoch keine präparativ brauchbare Methode für diese Tautomerisierungsreaktion entwickeln; Schmp. 239–241 °C.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 7,78 (breit, NH), 7,11 (Schwerpunkt des arom. $AA'BB'$ -Systems), 6,12 (verbreit. s, $=\text{CH}-$), 3,03 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2,03 (verbreit. s, CH_3^4), 1,96 ppm (verbreit. s, CH_3^3). Kern-Overhauser-Effekt ($=\text{CH}- \leftarrow \text{CH}_3^4$) 20%.

MS (70 eV, 60°): $M^+ = 242$ (Fragmentierung in Einklang mit der Struktur).

IR (KBr): 1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

UV: siehe Abb. 3.

(*E*)-3,4-Dimethyl-5-(4-dimethylaminophenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*E*)-6; $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$]

Durch Photoisomerisierung von (*Z*)-6 analog zu ² und anschließende Trennung vom (*Z*)-Isomeren durch präp. DC. Schmp.: dieser konnte wegen der begleitenden thermischen Umwandlung in das (*Z*)-Isomere nicht bestimmt werden.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 6,97 (Schwerpunkt des arom. $AA'BB'$ -Systems), 6,52 (verbreit. s, $=\text{CH}-$), 3,02 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1,89 ppm (nicht aufgelöst, $\text{CH}_3^3 + \text{CH}_3^4$).

MS (70 eV, 60°): deckungsgleich mit dem des (*Z*)-6.

UV (Äthanol): 392 (23 500), 258 nm (11 600) (ϵ).

(*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(4-hydroxyphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-7; $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$]

111 mg (1 mMol) 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on löste man in 2 ml 4*N*-NaOH + 1 ml CH_3OH , fügte eine Lösung von 122 mg (1 mMol) 4-Hydroxybenzaldehyd zu und kochte 90 Min. unter Rückfluß (Argonatmosphäre). Einengen, Ansäuern mit CH_3COOH , Filtrieren und Waschen mit H_2O und Petroläther gab nach Kristallisieren aus Methanol schwach bräunlich gefärbte Kristalle; Ausb. 28% d. Th., Schmp. 220–221°.

NMR (CD_3OD , δ , 60 MHz): 7,10 (Schwerpunkt des $AA'BB'$ -Systems), 6,20 (verbreit. s, $=\text{CH}-$), 2,12 (verbreit. s, CH_3^4), 1,88 ppm (verbreit. s, CH_3^3). Kern-Overhauser-Effekt ($=\text{CH}- \leftarrow \text{CH}_3^4$) 20%.

MS (70 eV, 110°): $M^+ = 215$ (Fragmentierung in Einklang mit der Struktur).

UV (Äthanol): siehe Abb. 3.

Literatur

- ¹ 12. Mitt.: H. Falk und J. M. Ribó, Mh. Chem. **107**, 307 (1976).
- ² H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- ³ H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- ⁴ H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl, Mh. Chem. **106**, 991 (1975).
- ⁵ U. a.: I. O. Sutherland, Ann. Rep. on NMR Spectr., Acad. Press, **4**, 71 (1971); K. J. Laidler und L. F. Loucks, in: Comprehensive Chemical

- Kinetics (C. H. Bamford und C. F. H. Tipper, Hrsg.), **5**, 1. Amsterdam: Elsevier. 1972; H. O. Kalinowski und H. Kessler, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), **7**, 295. New York: Interscience. 1973.
- ⁶ QCPE-Programm Nr. 136.
- ⁷ M. C. Lin und K. J. Laidler, Canad. J. Chem. **46**, 973 (1968).
- ⁸ H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie. 1971.
- ⁹ M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski und R. E. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972).
- ¹⁰ R. E. Davis und M. R. Willcott III, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1744 (1972); Herrn Prof. Davis danken wir für die Überlassung eines PDIGM-Programmecks sehr herzlich.
- ¹¹ QCPE-Programm Nr. 71/2; J. E. Bloor und N. Brearley, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965); bezüglich Parameter siehe Lit. ⁴.
- ¹² Siehe z. B. H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, Tetrahedron Lett. **1970**, 3567.
- ¹³ Vgl. hierzu z. B. R. F. W. Hopmann, J. Phys. Chem. **78**, 2341 (1974); F. M. Menger und R. F. Williams, J. Org. Chem. **39**, 2131 (1974).
- ¹⁴ Als Ordnungsprinzip vgl. die σ -Werte in H. H. Jaffe, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- ¹⁵ M. Fetizon, Y. Henry, N. Moreau und G. Moreau, Tetrahedron **29**, 1011 (1973).
- ¹⁶ V. M. Ingram, J. Chem. Soc. **1950**, 2247.
- ¹⁷ H. Plieninger und M. Decker, Ann. Chem. **598**, 198 (1956).
- ¹⁸ D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl und J. Kratzer, Ber. **99**, 556 (1966); vgl. auch das Zitat für die Darstellung von 3,4-Dimethylpyrrol: L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, **1**, 756. New York: Wiley. 1967.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. H. Falk
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich