

Synthese und Photoisomerisierung von sterisch gehinderten 2,6-Dialkylpyridin-N-oxiden

Synthesis and Photoisomerization of Sterically Hindered 2,6-Dialkylpyridine-N-oxides

Horst Weber* und Thomas Rohn

Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

Herrn Prof. Dr. H. Möhrle zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 701–706 (1990); eingegangen am 6. November 1989

Pyridine-1-oxides, Photochemistry, 2-Acylpyrroles

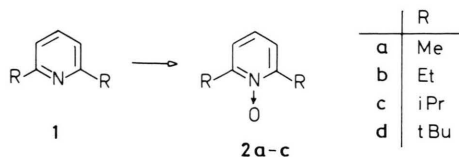
Synthesis of the new sterically hindered pyridine-1-oxides **2c** and **6a–c** is described. Copper(II)-catalyzed photolysis of **2** and **6a** in aqueous medium provides only small amounts of 2-acylpyrroles **8** and **10a** together with by-products. Exclusive formation and better yields of **10** can be received upon irradiation of **6** in none protic solvents at low temperature. Introduction of bulky substituents as in **6** failed to stabilize any of the postulated intermediates in order to be identified during photoreaction. It is assumed that the high rate of polymerization is caused by unstable 1,3-oxazepines like **13**.

Einführung

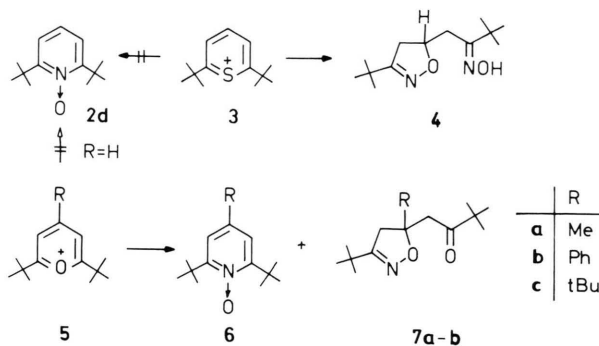
Vor kurzem haben wir über die Photolyse von [n](2,6)-Pyridinophan-N-oxiden berichtet und gezeigt, daß dabei ein überraschend heterogenes Produktgemisch entsteht, dessen Zusammensetzung stark von der Länge der (2,6)-Polymethylenbrücke ($n = 6–10$) beeinflusst wird [1]. Es stellte sich deshalb die Frage, ob Pyridin-N-oxide, die anstelle einer gespannten 2,6-Brücke raumerfüllende Substituenten tragen, ebenfalls ein von der Norm [2] abweichendes Reaktionsverhalten bei der Photolyse zeigen.

Synthese der Pyridin-N-oxide

2a [3] und **2b** [4] sind bekannt. Sie lassen sich ebenso wie das noch nicht beschriebene **2c** am besten aus den entsprechenden Pyridinen **1** mit 3-Chlorperbenzoesäure (MCPB) darstellen. Diese Methode versagt jedoch bei **1d** oder 4-substituier-



ten 2,6-Di-*tert*-butylpyridinen, die trotz heftiger Bedingungen auch nicht mit anderen Persäuren oder Wasserstoffperoxid reagierten [5].



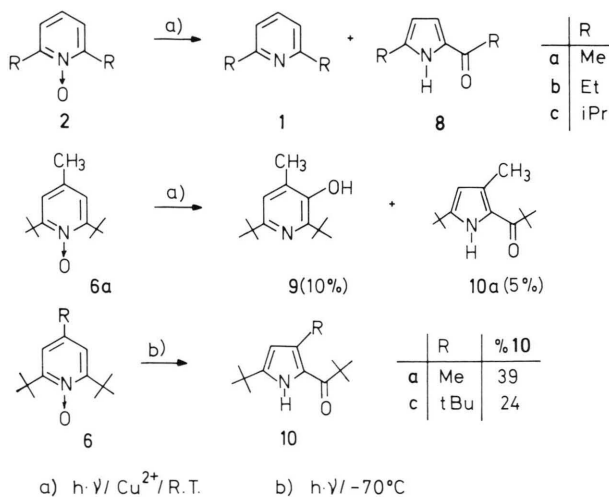
Auch die säurekatalysierte Umsetzung von **3** bzw. **5** ($R=H$) mit Hydroxylamin verlief ohne Ergebnis, während bei der Reaktion von **3** mit überschüssigem Hydroxylamin unter Basenkatalyse nicht **2d**, sondern ausschließlich das Oxim **4** gebildet wurde. Dagegen konnten wir nach Einsatz der 4-substituierten Pyryliumsalze **5a–c** erstmals die Pyridin-N-oxide **6a–c** darstellen. Ähnlich wie bei 2,4,6-triarylsubstituierten Pyryliumsalzen [6] wurde in zwei Fällen die Bildung der Isoxazoline **7a** und **7b** beobachtet, während diese Konkurrenzreaktion bei **5c** ausblieb.

Photolyse der Pyridin-N-oxide

Wie bekannt, entsteht bei der Photolyse von **2a** bzw. 2,4,6-Collidin-N-oxid in Ether bei Raumtem-

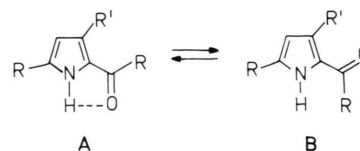
* Sonderdruckanforderungen an Professor Dr. H. Weber.

peratur jeweils ein heterogenes Produktgemisch aus Pyrrolen und Pyridinolen mit insgesamt geringer Ausbeute [2]. Dagegen soll die Bestrahlung in wäßriger Lösung unter Kupferkatalyse zur gezielten Bildung von 2-Acylpyrrolen führen [7]. Unter solchen Bedingungen ergaben die N-oxide **2a–c** außer den erwarteten Ketonen **8a–c** nur die Pyridine **1a–c**, wobei jedoch der größte Teil der Edukte durch Polymerisation verlorengeht.



Beim noch stärker abgeschirmten N-oxid **6a** fällt die Ausbeute an Acylpyrrol **10a** noch weiter ab, wogegen nun das Pyridinol **9** als Hauptprodukt isoliert wird. Führt man die Bestrahlung jedoch in Methylenchlorid bei -70°C unter Verwendung eines Solidexfilters durch, so entstehen die Pyrrole **10** in überraschend guter Ausbeute als einzige Reaktionsprodukte, während sich **2a** dabei unter Polymerisation weitgehend zersetzt (Spuren von **8a**).

Die 2-Acylpyrrole zeigen die erwarteten spektroskopischen Eigenschaften mit deutlichen Unterschieden für **8** und **10**. In den *IR-Spektren* (Chloroform) von **8** treten nur die Valenzschwingungen für assoziierte NH-Gruppen bei 3440 cm^{-1} und konzentrationsabhängig auch bei 3270 cm^{-1} auf, die durch intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen mit der Carbonylfunktion verursacht werden [8, 9]. Dagegen wird bei den *tert*-Butylverbindungen **10** die Ausbildung von H-Brücken erschwert bzw. verhindert, so daß hier intensive Absorptionsbanden für die freie NH-Valenzschwingung bei 3500 cm^{-1} erscheinen.



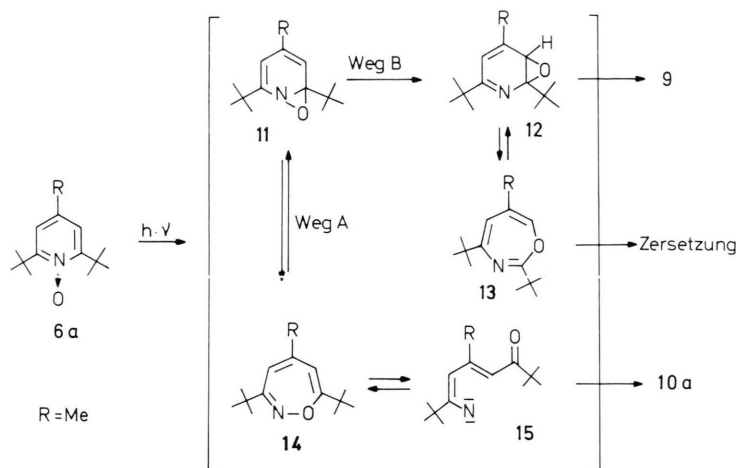
Auch aus den in stark verdünnter Chloroformlösung aufgenommenen $^1\text{H-NMR-Spektren}$ geht die bevorzugte Konformation **A** für **8** und **B** für **10** hervor, da die NH-Resonanzen von **8** wegen der H-Brücke gegenüber den entsprechenden Signalen von **10** um *ca.* 1 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Die relativ niedrigen Werte für die Wellenzahlen der Carbonylabsorption in den *IR-Spektren* (CHCl_3) von **10** bei 1635 cm^{-1} [10] sprechen allerdings gegen Übergangskonformationen mit nicht coplanarer Anordnung von Pyrrol- und Carbonylebene wie bei den Pyrrolophanonen mit gespannter Oxoalkylbrücke [1].

Ergebnis und Diskussion

Bei der Photolyse der sterisch gehinderten Pyridin-N-oxide **2** und **6** lassen sich außer den erwarteten Acylpyrrolen keine neuartigen Reaktionsprodukte nachweisen. Demnach sind selbst zwei *tert*-Butylgruppen nicht in der Lage, die primär zu erwartenden Oxaziridin-Zwischenstufen [11] zu stabilisieren [12–14].

Dies läßt sich über die Wechselwirkungen des Dreiring-Heterocyclus mit dem π -Elektronensystem [15] und aus den möglichen Folgereaktionen von **11** zu **12** oder **14** erklären.

Auffällig ist, daß die Photochemie von **6a** stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst wird. Die Bildung von **10a** dürfte aus dem Oxaziridin **11** bzw. dessen valenztautomerem 1,2-Oxazepin **14** über **15** erfolgen (Weg A), während als Vorstufen von **9** das Epoxypyridin **12** oder dessen valenztautomerem 1,3-Oxazepin **13** in Frage kommen [11] (Weg B). Da die Bildung von **9** unter aprotischen und „milden“ Bedingungen (-70°C , Solidexfilter) ausbleibt, die dabei auftretenden relativ hohen Substanzverluste durch Polymerisation aber weder auf die Bildung von Nitrilen [16] zurückgeführt werden können noch über den Weg A erklärbar sind [1], dürfte **13** die Quelle der Zersetzungsprodukte darstellen. Im Gegensatz zu den stabilen Polyaryl-1,3-oxazepinen, die bei der Photolyse entsprechender Pyridin-N-oxide in hoher Ausbeute



te isoliert werden [17, 18], sind alkylierte Analoga auf diesem Weg bisher nicht erhalten worden, da sie noch schneller polymerisieren dürfen, als dies z. B. vom 2-Phenyl-1,3-oxazepin bekannt ist [19].

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben s. Lit. [1].

2,6-Bis(1-methylethyl)pyridin-N-oxid (2c)

1,63 (10 mmol) **1c** [20] und 4,3 g (25 mmol) MCPB werden in 300 ml Chloroform 15 h bei R.T. gerührt. Anschließend wird nacheinander mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, 1-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Der nach üblicher Aufarbeitung resultierende Rückstand der Chloroformphase wird in Ether aufgenommen und mit etherischer Perchlorsäurelösung versetzt. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausbeute: 77%. Farblose Kristalle. Schmp. 107–108 °C (Ethanol/Ether). – IR (KBr): 3440, 2450, 2970, 1615, 1585, 1105 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1,25 (d, 12H), 3,25 (m, 2H), 7,5–8,0 (m, 3H), 9,4 (s, 1H, aust.). – MS (120 °C): *m/z* (%) = 179 [M⁺] (22), 162 [M⁺–OH] (100).

C₁₁H₁₈NO⁺ClO₄⁻ (279,7)

Ber. C 47,23 H 6,49 N 5,01,

Gef. C 47,55 H 6,56 N 4,89.

2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)thiopyrylium-perchlorat (3)

2,03 g (0,01 mol) 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-perchlorat [21] werden in 100 ml absol. Ethanol mit 5 g getrocknetem Natriumsulfat und 5 g unter Iso-

propanol verriebenem Natriumsulfid versetzt und 0,5 h unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen auf R.T. wird so lange 70-proz. Perchlorsäure zugetropft, bis die Orangefärbung verschwindet. Anschließend werden 400 ml Wasser zugesetzt und mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand des Chloroform-Extraktes wird mit Ether versetzt und die zurückbleibenden, fast farblosen Kristalle mit Ether gewaschen. Ausbeute: 78%. Schmp. 223–226 °C. – IR (KBr): 2980, 1580, 1430, 1380, 1090 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1,59 (s, 18H), 8,89 („s“, 3H). – MS (210 °C): *m/z* (%) = 209 [M⁺] (100).

C₁₃H₂₁S⁺ClO₄⁻ (308,8)

Ber. C 50,56 H 6,85,

Gef. C 49,90 H 6,77.

3-(1,1-Dimethylethyl)-5-(3,3-dimethyl-2-hydroximinobutyl)Δ²-isoxazolin (4)

309 mg (1 mmol) **3** werden zusammen mit 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 3 g Natriumacetat in 30 ml Triethylenglycol 1 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird der Chloroform-Extrakt wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 94%. Farblose Kristalle. Schmp. 112–114 °C. – IR (KBr): 3260 (br.), 2970, 1605, 1465, 1370 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,15 (s, 9H), 1,20 (s, 9H), 2,3–3,3 (m, 4H, 2 × CH₂), 5,05 (m, 1H, CH), 9,5 (s, 1H, aust., NOH). – MS (80 °C): *m/z* (%) = 240 [M⁺] (4), 126 (47), 57 (100).

C₁₃H₂₄N₂O₂ (240,3)

Ber. C 64,97 H 10,07 N 11,66,

Gef. C 64,86 H 10,18 N 11,46.

Reaktion der Pyryliumsalze 5 mit Hydroxylamin

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Einer auf Siedetemp. erhitzten Mischung aus 3,5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 20 g Natriumacetat-Trihydrat in 100 ml Eisessig setzt man jeweils 0,01 mol **5** zu und rührt unter Rückflußkühlung 1,5 h weiter. Die Hauptmenge der Essigsäure wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 200 ml Wasser verdünnt und nach dem Alkalisieren mit NaOH mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit einem Überschuß etherischer Perchlorsäurelösung versetzt, worauf die Perchlorate der N-Oxide **6** ausfallen*. Daraus lassen sich die freien N-Oxide durch Chloroform-Extraktion aus 1-proz. Natriumcarbonatlösung darstellen. Das Filtrat der Perchlorat-Fällung* wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. destilliert. Aus dem Rückstand erhält man die Isoxazoline **7**.

2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylpyridin-N-oxid (6a)

Aus **5a**-trifluormethansulfonat [22] nach AAV. Ausbeute: 18%. Farblose Kristalle. Schmp. 105–106 °C (Pentan). *Perchlorat*: Schmp. 223 °C (Isopropanol/Ether). – IR (KBr): 3440–2560 (br.), 2980, 1615, 1570, 1115 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1,51 (s, 18H), 2,41 (s, 3H), 7,35 (s, 2H, 3-H, 5-H), 9,8 (s, 1H, aust.). – MS (180 °C): *m/z* (%) = 221 [M⁺] (30), 206 [M⁺–CH₃] (57), 204 [M⁺–OH] (68), 179 (92), 137 (100).

C₁₄H₂₄NO⁺ClO₄⁻ (321,8)

Ber. C 52,25 H 7,52 N 4,35,
Gef. C 52,48 H 7,77 N 4,42.

2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-phenylpyridin-N-oxid (6b)

Aus **5b**-trifluormethansulfonat [23] nach AAV. Ausbeute: 34%. Farblose Kristalle. Schmp. 138 °C (Methanol). *Perchlorat*: Schmp. 226–230 °C (Ethanol/Ether). – IR (KBr): 3410 (br.), 2980, 2870, 1615, 1565, 1110 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,65 (s, 18H), 7,6 („s“, 5H, Phenyl-H), 7,78 (s, 2H, 3H, 5-H), 9,0 (s, 1H, aust.). – MS (200 °C): *m/z* (%) = 283 [M⁺] (42), 268 [M⁺–CH₃] (52), 266 [M⁺–OH] (68), 241 (100).

C₁₉H₂₆NO⁺ClO₄⁻ (383,9)

Ber. C 59,45 H 6,83 N 3,65,
Gef. C 59,23 H 6,63 N 3,49.

2,4,6-Tris(1,1-dimethylethyl)pyridin-N-oxid (6c)

Aus **5c**-tetrafluoroborat [21] nach AAV. Ausbeute: 60%. Farblose Kristalle. Schmp. 159–160 °C (Pentan). *Perchlorat*: Schmp. 195–198 °C (Ethanol/Ether). – IR (KBr): 3470–2670 (br.), 2970, 1615, 1555, 1115 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,42 (s, 9H, 4-*t*Bu), 1,65 (s, 18H, 2-, 6-*t*Bu), 7,63 (s, 2H, H-3, H-5), 9,1 (s, 1H, aust.). – MS (180 °C): *m/z* (%) = 263 [M⁺] (18), 248 [M⁺–CH₃] (45), 246 [M⁺–OH] (45), 221 (100).

C₁₇H₃₀NO⁺ClO₄⁻ (363,9)

Ber. C 56,11 H 8,31 N 3,85,
Gef. C 56,38 H 8,49 N 3,72.

3-(1,1-Dimethylethyl)-5-(3,3-dimethyl-2-oxobutyl)-5-methyl-Δ 2-isoxazolin (7a)

Ausbeute: 38%. Farbloses Öl. Sdp. 130 °C (4,5 Torr). – IR (CHCl₃): 2970, 2880, 1705, 1610 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,14 (s, 9H, *t*Bu), 1,18 (s, 9H, *t*Bu), 1,34 (s, 3H, Me), 2,9 (m, 4H, 2 × CH₂). – MS (30 °C): *m/z* (%) = 239 [M⁺] (3), 224 (3), 140 (100).

C₁₄H₂₅NO₂ (239,4)

Ber. C 70,25 H 10,53 N 5,85,
Gef. C 70,07 H 10,71 N 5,71.

Oxim: Schmp. 116 °C (Pentan). – MS (90 °C): *m/z* (%) = 254 [M⁺] (5).

C₁₄H₂₆N₂O₂ (254,4)

Ber. C 66,10 H 10,30 N 11,01,
Gef. C 66,38 H 10,15 N 11,10.

3-(1,1-Dimethylethyl)-5-(3,3-dimethyl-2-oxobutyl)-5-phenyl-Δ 2-isoxazolin (7b)

Ausbeute: 29%. Farblose Kristalle. Schmp. 75–77 °C (Pentan). – IR (KBr): 3070, 2970, 1700, 1625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 0,96 (s, 9H, *t*Bu), 1,15 (s, 9H, *t*Bu), 3,17 (dd, 2H, CH₂), 3,44 (dd, 2H, CH₂), 7,3 (m, 5H, Phenyl-H). – MS (70 °C): *m/z* (%) = 301 [M⁺] (1), 202 (100).

C₁₉H₂₇NO₂ (301,4)

Ber. C 75,71 H 9,03 N 4,65,
Gef. C 75,49 H 9,02 N 4,70.

Photolyse der Pyridin-N-oxide 2 in Methanol/Wasser

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-1): Je 0,01 mol des N-oxids werden in 250 ml 50-proz. wäßrigem Methanol, das mit Kupferacetat gesättigt wurde, gelöst und in einer Quarz-Apparatur unter Stickstoff mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) bei R.T. so lange bestrahlt,

bis lt. DC-Kontrolle keine Ausgangssubstanz mehr vorhanden ist. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Einzelfall beschrieben.

2-Acetyl-5-methylpyrrol (**8a**)

Nach 20 h wird die Photolyse von **2a** abgebrochen und der Ansatz mit 200 ml Wasser verdünnt. Nach dem Ansäuern auf pH 1 wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird nach üblicher Aufarbeitung zur Trockne eingedampft und der Rückstand am Kugelrohr destilliert (80 °C/0,1 Torr). Ausbeute: 11%. Farblose Kristalle. Schmp. 86–89 °C (Lit. [2] 89 °C).

2-Ethyl-5-propionylpyrrol (**8b**)

Nach 25 h wird der mit 200 ml Wasser verdünnte, auf pH 1 angesäuerte Ansatz mit Petrolether (60–80 °C) extrahiert. Aus dem Rückstand dieses Extraktes erhält man nach Vak.-Sublimation (40 °C/0,01 Torr) **8b**. Ausbeute: 13%. Farblose Kristalle. Schmp. 45–47 °C (Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3270, 3050, 2980, 1630, 1565 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (t, 3H, CH₃), 1,27 (t, 3H, CH₃), 2,70 (q, 2H, CH₂), 2,75 (q, 2H, CH₂), 5,95 („t“ bzw. d*, 1H, 3-H), 6,80 („t“ bzw. d*, 1H, 4-H), 10,5 (br. s, 1H, aust.*, NH). – MS (40 °C): *m/z* = 151 [M⁺] (32), 136 (10), 122 (100).

C₉H₁₃NO (151,2)

Ber. C 71,49 H 8,67 N 9,26,

Gef. C 71,50 H 8,46 N 8,93.

Nach dem Alkalisieren der wäßrigen Phase mit verd. Ammoniak liefert die Extraktion mit Chloroform **1b**. Ausbeute: 9%. Farbloses Öl. Schmp. des Perchlorats 124 °C (Lit. [24] 123–124 °C).

2-Isobutyryl-5-(1-methylethyl)pyrrol (**8c**)

Nach 20 h wird wie bei **8b** verfahren. Der Rückstand des Petrolether-Extraktes wird über Kieselgel durch Elution mit Chloroform/Ethanol 90/10 gereinigt. Ausbeute: 6%. Farblose Kristalle (Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3270, 2970, 1620, 1560 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,24 (t, 12H, 4 × CH₃), 2,83–3,44 (m, 2H, 2 × CH), 6,01 („t“ bzw. d*, 1H, 4-H), 6,85 („t“ bzw. d*, 1H, 3-H), 9,6 (br. s, 1H, aust.*, NH). – MS (40 °C): *m/z* (%) = 179 [M⁺] (15), 136 (100).

C₁₁H₁₇NO (179,3)

Ber. C 73,70 H 9,56 N 7,81,

Gef. C 73,62 H 9,83 N 7,69.

Die mit Petrolether extrahierte wäßrige Phase des Ansatzes wird zunächst mit Chloroform extrahiert (Rest **2c**), anschließend mit verd. Ammoniak

auf pH 9 eingestellt und mit Chloroform extrahiert. Aus dem Rückstand dieser Chloroformphase wird **1c** als Perchlorat gefällt. Schmp. 165 °C (Lit. [24] 165–167 °C).

Photolyse von **6a** in Methanol/Wasser

Nach AAV-1, jedoch unter Verwendung der Apparatur DEMA 13/60 mit fallendem Flüssigkeitsfilm. Dauer der Bestrahlung 6 h. Das Methanol wird i. Vak. weitgehend abdestilliert, der Rückstand auf pH 1 angesäuert und mit Petrolether extrahiert. Der Rückstand der organischen Phase wird durch SC über Kieselgel durch Elution mit *n*-Hexan/Ethylacetat 98/2 getrennt. Man erhält zunächst **10a**, anschließend den Rest des Edukts **6a**. Die wäßrige Phase wird mit verd. Ammoniak auf pH 9 eingestellt und mit Chloroform extrahiert. Aus dem Rückstand dieses Extraktes resultiert **9** als farbloses Öl, das als Perchlorat charakterisiert wird.

2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-3-hydroxy-4-methylpyridin (**9**)

Ausbeute: 10%. Farbloses Öl.

Perchlorat: Schmp. 237–239 °C (Isopropanol/Ether). – IR (KBr): 3640–2700 (br.), 3370, 2960, 1610, 1520, 1095 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1,37 (s, 9H, *t*Bu), 1,47 (s, 9H, *t*Bu), 2,37 (s, 3H, Me), 4,6 (br. s, 1H, aust., OH), 7,7 (br. s, 1H, 5-H), 10,4 (br. s, 1H, aust., NH). – MS (140 °C): *m/z* (%) = 221 [M⁺] (11), 220 (21), 206 (45), 179 (100).

C₁₄H₂₄NO⁺ClO₄⁻ (321,8)

Ber. C 52,25 H 7,52 N 4,35,

Gef. C 52,40 H 7,17 N 4,41.

5-(1,1-Dimethylethyl)-3-methyl-2-pivaloylpyrrol (**10a**)

Ausbeute: 5%. Farblose Kristalle. Schmp. 50–53 °C (Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3590, 3470, 3300, 3260, 2960, 1640, 1615 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1,30 (s, 9H, *t*Bu), 1,34 (s, 9H, *t*Bu), 2,39 (s, 3H, Me), 5,8 (d bzw. s*, 1H, 4-H), 8,7 (br. s, 1H, aust.*, NH). – MS (40 °C): *m/z* (%) = 221 [M⁺] (9), 164 (100).

C₁₄H₂₃NO (221,3)

Ber. C 75,97 H 10,47 N 6,33,

Gef. C 75,53 H 10,28 N 6,18.

Photolyse von **6** in Methylenchlorid

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-2): Je 5 mmol **6** werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst

und in der Bestrahlungsapparatur bei -70°C unter Stickstoff mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (Hanau) bestrahlt. Dabei werden ein Kühlfinger und ein Tauchrohr aus Solidexglas verwendet. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch SC an Kieselgel fraktioniert. Aus **6a** erhält man nach 17 h Bestrahlung durch Elution mit Chloroform/Ethylacetat 100/1 nacheinander **10a** (39%) und den Rest von **6a** (8%). Aus **6c** erhält man nach 14 h Bestrahlung durch Elution mit *n*-Hexan/Chloroform (1:1) **10c** sowie den Rest **6c** (36%).

3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2-pivaloylpyrrol (**10c**)

Ausbeute: 24%. Farblose Kristalle. Schmp. $92-93^{\circ}\text{C}$ (Pentan). – IR (KBr): 3510, 2960, 2870, 1640, 1550 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,32 (s, 9 H, *t*Bu), 1,34 (s, 9 H, *t*Bu), 1,35 (s, 9 H, *t*Bu), 5,98 (d bzw. s*, 1 H, 4-H), 8,5 (br. s, 1 H, aust.*, NH). – MS (40°C): m/z (%) = 263 [M^+] (7), 248 (4), 206 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}$ (263,4)

Ber.	C 77,51	H 11,10	N 5,32,
Gef.	C 77,44	H 10,96	N 5,04.

-
- [1] H. Weber und T. Rohn, Chem. Ber. **122**, 945 (1989).
 - [2] J. Streith und C. Sigwalt, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 1157.
 - [3] E. Matsumura, T. Hirooka und K. Imagawa, Nippon Kagaku Zasshi **82**, 616 (1961); C. A. **57**, 12466f (1962).
 - [4] T. Nakashima, Yakugaku Zasshi **78**, 666 (1958); C. A. **52**, 18400b (1958).
 - [5] R. F. Evans, M. van Ammers und H. J. den Hertog, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **78**, 408 (1959).
 - [6] C. L. Pedersen, N. Harrit und O. Buchardt, Acta Chem. Scand. **24**, 3435 (1970).
 - [7] F. Bellamy und J. Streith, J. Chem. Res. (M) **1979**, 0101.
 - [8] R. W. Guy und R. A. Jones, Aust. J. Chem. **19**, 107 (1966).
 - [9] R. Grigg, J. Chem. Soc. **1965**, 5149.
 - [10] R. A. Jones, Angew. Chem. **81**, 1006 (1969).
 - [11] F. Bellamy und J. Streith, J. Chem. Res. (S) **1979**, 18.
 - [12] E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. **2**, 83 (1963).
 - [13] D. S. C. Black und K. G. Watson, Aust. J. Chem. **26**, 2159 (1973).
 - [14] R. F. Hudson, A. J. Lawson und K. A. F. Record, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 322.
 - [15] H. Pöhlmann, F.-P. Theil und H. Otto, Pharmazie **41**, 390 (1986).
 - [16] O. Buchardt, J. J. Christensen, P. E. Nielsen, R. R. Koganty, L. Finsen, C. Lohse und J. Becher, Acta Chem. Scand. B **34**, 31 (1980); vgl. auch C. Lohse, L. Hagedorn, A. Albini und E. Fasani, Tetrahedron **44**, 2591 (1988).
 - [17] P. L. Kumler und O. Buchardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1968**, 1321.
 - [18] O. Buchardt, C. L. Pedersen und N. Harrit, J. Org. Chem. **37**, 3592 (1972).
 - [19] T. Mukai und H. Sukawa, Tetrahedron Lett. **1973**, 1835.
 - [20] H. C. Brown und B. Kanner, J. Am. Chem. Soc. **88**, 986 (1966).
 - [21] P. Kieselack, C. Helland und K. Dimroth, Chem. Ber. **108**, 3656 (1975).
 - [22] A. G. Anderson und P. J. Stang, Org. Synth. **60**, 34 (1981).
 - [23] A. R. Katritzky, Chem. Scr. **18**, 264 (1981).
 - [24] H. Weber und J. Pant, Arch. Pharm. (Weinheim) **313**, 307 (1980).