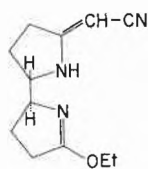


## KURZE MITTEILUNGEN

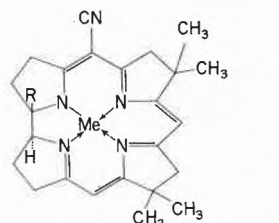
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Rac.-di-2-pyrrolidonyl-(5,5'), ein Zwischenprodukt zur Synthese von Corrincomplexen\*

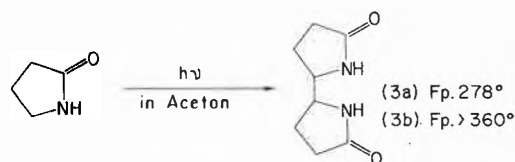
Im Anschluß an die bisher erschienenen Mitteilungen über die Synthese von Nickel- und Cobaltkomplexen des 5-Cyan-1,8,8,13,13-pentamethyl-corrins (2a)<sup>1</sup> beschreiben wir hier einen präparativ einfachen Weg zur Darstellung des Zwischenprodukts (1), das uns seit einiger Zeit zur Bereitung größerer Mengen von Komplexen des 5-Cyan-8,8,13,13-tetramethyl-corrins (2b) dient<sup>2</sup>.



(1)

(2a) R = CH<sub>3</sub>; Me = Ni (II)<sup>⊕</sup>  
Co (III)(CN)<sub>2</sub>

(2b) R = H



Der wesentliche Schritt der zu (1) führenden Reaktionsfolge ist die photochemische Umwandlung von 2-Pyrrolidon in Aceton zu einem Gemisch der beiden diastereomeren 5,5'-Di-2-pyrrolidonyle (3a,b)<sup>3,4</sup>. Trotz geringem Umsatz und mäßiger Ausbeute<sup>3</sup> gestaltet sich die Gewinnung größerer Mengen dieses Gemisches sehr einfach, da dieses direkt aus der Reaktionslösung aus-

<sup>3</sup> Hg-Hochdrucklampe Hanau Q81. Etwa 2-molare Lösung von 2-Pyrrolidon in Aceton, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Raumtemperatur, 120 Std., unter starkem Rühren. Umsatz: etwa 30%. Ausbeute an (3a,b), bezogen auf verbrauchtes 2-Pyrrolidon: etwa 30%. NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung des Gemisches (3a) zu (3b) etwa 1:1.

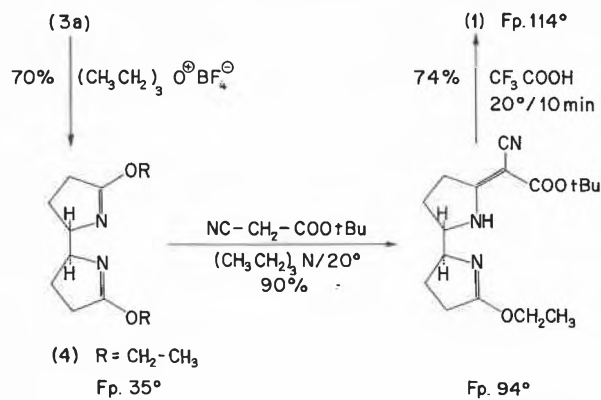
<sup>4</sup> Während unserer Beschäftigung mit der dehydrierenden Photodimerisierung von 2-Pyrrolidon hat D. ELAD, The Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), dem einen von uns (M. P.) seine Erfahrungen über die analoge Photoreaktion von N-Methylacetamid in Aceton mitgeteilt.

In Anlehnung an Befunde von L. FRIEDMAN und H. SHECHTER (*Tetrahedron Letters* 1961, 238) wurde auch die Umsetzung von 2-Pyrrolidon mit Di-tert.-butylperoxid (120°, 66 Std.) geprüft. Das Reaktionsprodukt enthielt das Gemisch der beiden Dehydromerisationsprodukte (3a) und (3b) in dem für unsere Zwecke ungünstigen Verhältnis von 1:2.

\* Eingegangen am 13. Oktober 1965.

<sup>1</sup> a) E. BERTELE, H. BOOS, J. D. DUNITZ, F. ELSINGER, A. ESCHENMOSER, I. FELNER, H. P. GRIBI, H. GSCHWEND, E. F. MEYER, M. PESARO und R. SCHEFFOLD *Angew. Chem.* 76 (1964) 393, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 3 (1964) 490. b) R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und A. ESCHENMOSER, *Chimia* 18 (1964) 405; A. ESCHENMOSER, R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und H. GSCHWEND, *Roy. Soc. Proc. A* 1965, im Druck.

<sup>2</sup> Arbeiten von E. BERTELE und A. FISCHLI in unserem Laboratorium.



Schema

fällt. Von den beiden durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser isolierbaren Diastereomeren stellt das tiefer schmelzende Isomere die racemische Form dar. Dies folgt aus der Spaltung in die optischen Antipoden durch Umesterung des Diiminoesters (4) (R = Äthyl) mit (–)-Menthol, chromatographischer Auftrennung des dabei anfallenden Diastereomergemisches [entspre-

chend (4), R = Menthyl] an Aluminiumoxid und Rückspaltung der beiden optisch aktiven Dimethylester mit Trifluoressigsäure zu den entsprechenden optisch aktiven Dipyrrolidonylen (Smp.  $263^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +$  bzw.  $-62^\circ$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Das Schema links faßt die Reaktionsfolge zusammen, nach welcher wir in Anlehnung an früher entwickelte Methoden<sup>1</sup> aus dem racemischen Dilactam (3a) das die Ringe A und D umfassende Zwischenprodukt (1) für den Aufbau der Corrinkomplexe (2b) herstellen. Die Konstitutionsformeln sämtlicher aufgeführter Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch belegt; die Überführbarkeit von (1) in Corrinkomplexe (2b) beweist, daß im Photoprodukt (3a) die beiden Pyrrolidonringe in den Stellungen 5 verknüpft sind<sup>5</sup>.

M. PESARO, I. FELNER-CABOGA und A. ESCHENMOSE

Organisch-Chemisches Laboratorium  
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
 Zürich (Schweiz)

<sup>5</sup> Vgl. hierzu D. ELAD und J. SINNREICH, *Chem. & Ind.* 1965, 768.