

RUDOLF CRIEGEE und MANFRED KRIEGER

Eine einfache Synthese von Tetramethylpyrrol*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 4. August 1964)

Das leicht zugängliche Dichlorid I gibt mit Ammoniak oder primären Aminen bei Raumtemperatur in glatter Reaktion Tetramethylpyrrol bzw. dessen *N*-Substitutionsprodukte. Weiterhin wurde I in eine Reihe ungesättigter Amine und Hydroxyamine des Cyclobutans verwandelt. Die Umsetzung von I mit Thioharnstoff oder Harnstoff führte zu bicyclischen Thiazolinen bzw. Oxazolinen.

Die ungewöhnlich leicht eintretende, zum *cis*-Diol II führende Hydrolyse von 3,4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (I)¹⁾ legte den Versuch nahe, in gleicher Weise mit Ammoniak zum Diamin III zu gelangen.

Tatsächlich reagiert I bei Raumtemperatur mit flüssigem Ammoniak, aber das mit 79% Ausbeute erhaltene Produkt war nicht III, sondern 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (Va), wie sich durch Vergleich mit einer authentischen Probe²⁾ ergab.

In gleicher Weise und mit ähnlicher Ausbeute wurden Pentamethyl- und 2.3.4.5-Tetramethyl-1-äthyl-pyrrol (Vb und Vc) gewonnen. Zur Umsetzung mit Anilin verwendet man zweckmäßig Nitromethan als Lösungsmittel; die Ausbeute an *N*-Phenylverbindung Vd lag aber nur um 28%; unter gleichen Bedingungen ergab *p*-Phenylendiamin 21% Ve, identisch mit einem aus 2.3-Diacetylbutan erhaltenen Präparat. Tetramethylpyrrol und seine Derivate sind damit in einer Zweistufenreaktion aus Butin-(2) relativ leicht zugänglich geworden³⁾.



I



II



III



IV



Va-e

- a: R = H
 b: R = CH₃
 c: R = C₂H₅
 d: R = C₆H₅
 e: R = C₆H₄-NH₂(*p*)



VIa-d

- a: R = R' = H
 b: R = H, R' = CH₃
 c: R = R' = CH₃
 d: R = H, R' = N(CH₃)₂

Bei 8tägiger Behandlung von I mit Dimethylamin bei 20° wurde (unter verlustreicher Aufarbeitung) eine Base C₁₀H₁₇N gewonnen, deren IR-Spektrum das Vorhandensein sowohl der Cyclobutendoppelbindung (1690/cm) wie einer doppelt gebundenen CH₂-

*) XVII. Mitteil. über Cyclobutene; XVI. Mitteil.: D. SEEBACH, Chem. Ber. 97, 2953 [1964].

1) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

2) A. TREIBS und H. DERRA-SCHERER, Liebigs Ann. Chem. 589, 196 [1954]. Wir danken Herrn Prof. TREIBS vielmals für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

3) Darstellung von I aus Butin-(2): R. CRIEGEE und A. MOSCHEL, Chem. Ber. 92, 2181 [1959].

Gruppe (845/cm) anzeigte. Die danach wahrscheinliche Konstitution VIc wurde durch Synthese aus dem Chlordien IV⁴⁾ und Dimethylamin bestätigt. Mit Ammoniak und Methylamin lieferte IV entsprechend die ungesättigten Basen VIa und VIb.

Versuche, durch Verwendung von Hydrazinderivaten aus I zu *N*-Amino-pyrrolen zu gelangen, schlugen fehl. Mit asymm. Dimethylhydrazin ($H_2N-N(CH_3)_2$) wurde eine Base erhalten, die auf Grund ihrer Spektren und der Synthese aus IV die Konstitution VI d haben muß.

Die Bildung von Pyrrolen aus I kann nur durch die Valenzisomerisierung eines bicyclischen Äthylenimins (VIII) erklärt werden, wobei die starke Spannung eines solchen Systems wohl der Hauptgrund für die Leichtigkeit der Isomerisierung ist. Das Äthylenimin VIII seinerseits könnte entweder durch HCl-Eliminierung aus einem Chloramin VII oder durch Isomerisierung eines ungesättigtenamins vom Typ VI zustandekommen.

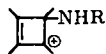
Aus dem Gedanken heraus, daß auch der letzte Weg über das Kation IX führen müßte, wurde VIb mit starker Salzsäure auf 60° erwärmt und der Reaktionsansatz dann alkalisch aufgearbeitet. Die dabei isolierte feste Substanz war aber nicht das Pyrrol Vb, sondern auf Grund von Analyse und spektralen Daten das Hydroxyamin Xb.



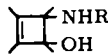
VIIa, b



VIII



IX



Xa, b

a: R = H
b: R = CH₃

Bei gleicher Behandlung entstand aus VIa das Hydroxyamin Xa. Xa war, erkennbar an seinem unscharfen Schmelzpunkt, sterisch nicht ganz einheitlich. Die in geringer Menge vorliegende *cis*-Form konnte mit Kupferacetat als hellblauer Komplex abgetrennt und so die zur Komplexbildung nicht befähigte *trans*-Verbindung rein gewonnen werden. Auch die (flüssige) Dimethylaminverbindung (X, $N(CH_3)_2$ statt NHR) ließ sich darstellen.

Behandelt man das Hydrochlorid des Aminoalkohols Xb mit Thionylchlorid, so erfolgt Wasserabspaltung zum ungesättigten Amin VIb. Bei der Reaktion von VIb mit Chlorwasserstoff in Chloroform entstand dagegen das Hydrochlorid des Chloramins VIIb. Es gelang nicht, aus dem Salz das freie Chloramin zu gewinnen. Mit Natronlauge bildete sich das Hydroxyamin Xb zurück, mit Methylamin wurde Pentamethylpyrrol (Vb) erhalten.

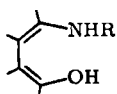
Danach scheinen VIIa und b die Rolle von wichtigen Zwischenprodukten zu spielen. Sie sind wohl mit Sicherheit die ersten Produkte der Aminolyse von I und können je nach den Bedingungen in ein Pyrrol oder in ein Hydroxyamin übergehen. Vielleicht verlaufen beide Wege über das bicyclische Äthylenimin VIII. Mit OH-Ionen könnte der Aziridinring zum Hydroxyamin geöffnet werden, während ohne ein solches Reagenz die Valenzisomerisierung zum Pyrrolderivat erfolgt.

Läßt man das Hydrochlorid von VIIb mit Äthylamin reagieren, so bildet sich 1-Äthyltetramethylpyrrol (Vc). Es findet also ein Austausch der Aminreste statt. Der Weg, auf dem das geschieht, muß noch untersucht werden.

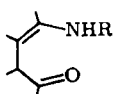
⁴⁾ R. CRIGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. 96, 2362 [1963].

Auch die thermische Behandlung der Hydroxyamine Xa und Xb liefert (fast quantitativ) die Pyrrole Va und Vb. Diese Reaktion dürfte wohl nicht über das Aziridin VIII führen. Wahrscheinlicher ist eine Valenzisomerisierung zu den Butadienderivaten XI bzw. den tautomeren Aminoketonen XII, gefolgt vom üblichen Pyrrolringschluß solcher Verbindungen.

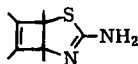
In dem Bestreben, auch zu Tetramethylthiophen zu kommen, wurde I unter verschiedenen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die gewünschte Umsetzung trat jedoch nicht ein. Dagegen reagierte I in Nitromethan mit Thioharnstoff. Das Reaktionsprodukt ist eine sublimierbare, wasserlösliche Base, für die nach der Analyse eine der tautomeren Formen XIIIa oder b in Frage kommt. Das NMR-Spektrum (Versuchsteil) spricht für XIIIa. Wie andere Cyclobutene mit ankondensiertem Fünfring⁵⁾ ist die Substanz thermisch sehr stabil. Erst oberhalb von 400° erfolgt eine Reaktion. Es bildete sich aber dabei nicht der erwartete heterocyclische Siebenring XIV, sondern (vielleicht über diesen als Zwischenstufe) unter Abspaltung von Schwefel 2-Amino-3.4.5.6-tetramethyl-pyridin (XV). Dessen Konstitution ergab sich außer aus der Analyse aus der Ähnlichkeit der UV-Absorption mit der des α -Amino-pyridins⁶⁾. XV: λ_{\max} 234, 300 m μ (log ϵ 3.9, 3.8); α -Amino-pyridin: λ_{\max} 235, 295 m μ (log ϵ 4.1, 3.6).



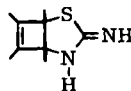
XI



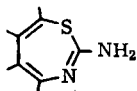
XII



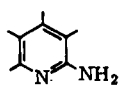
XIIIa



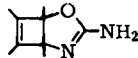
XIIIb



XIV



XV



XVI

Mit Harnstoff bildete I eine Base, die fast das gleiche NMR-Spektrum wie XIII besitzt und nach Elementaranalyse und Bildungsweise XVI sein sollte.

Wir danken Herrn Dr. H. A. BRUNE für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für Überlassung von Apparaten und den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS für die Lieferung von Butin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (Va): 25.0 g Dichlorid I und 150–200 ccm flüssiges Ammoniak ließ man in einem Glasgefäß im Autoklaven 2 Tage bei Raumtemperatur reagieren. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand bei 0.5 Torr und 50–60° Badtemperatur sublimiert. Ausb. 13.9 g (79%). Aus Petroläther Schmp. 112° (Lit.²⁾: 110°).

⁵⁾ Z. B. R. CRIEGEE und H. FURRER, Chem. Ber. 97, 2949 [1964].

⁶⁾ L. ANDERSON und N. V. SEEGER, J. Amer. chem. Soc. 71, 340 [1949].

IR-Spektrum (in CCl_4): Banden bei 3500, 3380 (N–H), 2920, 2860 (C–H), 1610 (C=C), 1445 und 1310/cm.

NMR-Spektrum (in CCl_4 ⁷⁾: 2 scharfe Singulets gleicher Intensität bei 8.12 und 7.93 τ .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ (123.2) Ber. C 77.99 H 10.64 N 11.37

Gef. C 78.54 H 10.46 N 10.71 Mol.-Gew. 117 (kryoskop. in Benzol)

Tetramethylpyrrol ist sehr unbeständig und verfärbt sich an der Laboratoriumsluft schon während $\frac{1}{2}$ Stde. nach Dunkelgrün. Unter Luftabschluß bei -20° ist es jedoch lange haltbar.

Hexachloroplatinat: Aus wäßr. salzsaurer Lösung gelber Niederschlag.

$[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N})_2]\text{PtCl}_6$ (656.4) Ber. Pt 29.7 Gef. Pt 29.7

Pentamethylpyrrol (Vb): 5.0 g *Dichlorid I* wurden mit 50–60 ccm wasserfreiem *Methylamin* in einem Bombenrohr 2 Tage bei 20° aufbewahrt. Nach Verdampfen des überschüss. *Methylamins* sublimierte man bei 20 Torr und $70-80^\circ$ Badtemperatur. Nadeln, Ausb. 2.70 g (67%), Schmp. 72° .

UV-Spektrum (in Hexan): λ_{max} 219 m μ (log ϵ 3.76).

IR-Spektrum (in CCl_4): Hauptbanden bei 2950, 2850, 1600, 1450, 1400 und 1370/cm.

NMR-Spektrum (in CCl_4): Drei scharfe Singulets bei 8.20, 8.00 und 6.78 τ im Verhältnis 2:2:1.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (137.2) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.21 Gef. C 79.12 H 10.90 N 9.90

2.3.4.5-Tetramethyl-1-äthyl-pyrrol (Vc): Die Darstellung geschah wie bei Vb. Nach dem Verdampfen des überschüss. *Äthylamins* verblieb neben dessen Hydrochlorid flüssiges Vc, das nach der üblichen Aufarbeitung destilliert wurde. Sdp._{1.5} 53° , n_D^{20} 1.4934. Ausb. 75%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (151.3) Ber. C 79.40 H 11.34 N 9.26 Gef. C 79.20 H 10.96 N 10.08

2.3.4.5-Tetramethyl-1-phenyl-pyrrol (Vd)

a) 3.6 g I und 5.6 g *Anilin* wurden in 20 ccm Nitromethan 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde unter magnetischem Rühren i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Aus der Ätherschicht isolierte man 1.10 g (28%) Vd vom Sdp._{0.3} 60° , n_D^{20} 1.5588.

IR-Spektrum (Substanz): Charakteristische Banden bei 1605, 1550, 1500, 1425, 1385, 1370, 760 und 695/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ (199.3) Ber. C 84.37 H 8.60 Gef. C 83.74 H 8.52

b) 3.0 g *3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5)*⁸⁾ und 2.1 g *Anilin* in 10 ccm Äthanol wurden 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abziehen des Äthanol ergab die Aufarbeitung Vd vom Sdp._{0.3} 60° . Die nach a) und b) hergestellten Präparate zeigten das gleiche IR-Spektrum.

2.3.4.5-Tetramethyl-1-[4-amino-phenyl]-pyrrol (Ve): 3.6 g I und 6.5 g *p-Phenylendiamin* in 20 ccm Nitromethan reagierten bei $70-80^\circ$ unter Abscheidung von *p-Phenylendiamin-hydrochlorid*. Nach dem Erkalten wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Äthanol gelöst und durch ein gleiches Volumen Wasser ausgefällt. Aus Äthanol Schmp. 172° . Die Substanz hatte den gleichen Schmp. und das gleiche IR-Spektrum wie ein aus *3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5)* mit *p-Phenylendiamin* hergestelltes Präparat⁹⁾.

7) Hier und in allen folgenden Messungen Tetramethylsilan als innerer Standard mit $\tau = 10.00$.

8) M. S. KHARASCH, H. C. MCBAY und W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. 70, 1271 [1948].

9) G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1540 [1912].

3-Dimethylamino-1.2.3-trimethyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (VIc)

a) 5.0 g I wurden mit 20 g Dimethylamin 8 Tage im Bombenrohr geschüttelt. Nach dem Vertreiben des Dimethylamins wurde in absol. Äther aufgenommen, wobei 75% der ber. Menge an Dimethylamin-hydrochlorid zurückblieben. In die noch I enthaltende Ätherlösung wurde Chlorwasserstoff eingeleitet. Das dabei sich abscheidende VIc-Hydrochlorid ist an der Luft sehr unbeständig und wurde sofort nach seiner Isolierung in Wasser gelöst. Die Base VIc wurde mit Alkali in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und durch Destillation gereinigt. Sdp.₅ 44°, n_D^{20} 1.4752. Die Ausb. ist nur gering. Die Identität mit dem nach b) hergestellten Produkt folgte aus der Gleichheit der IR-Spektren.

b) 2.50 g 3-Chlor-1.2.3-trimethyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (IV)⁴ wurde mit einem großen Überschuß von Dimethylamin 2 Tage bei Raumtemperatur im Bombenrohr umgesetzt. Nach dem Verdampfen des Dimethylamins wurde in Äther aufgenommen, aufgearbeitet und destilliert. Sdp.₁₅ 52°, Ausb. 1.90 g (72%).

IR-Spektrum (Substanz): Banden u. a. bei 1690 (Cyclobutendoppelbindung), 1625 (konjugierte Doppelbindung), 1130, 980 und 845/cm (Methylengruppe).

C₁₀H₁₇N (151.3) Ber. C 79.40 H 11.34 N 9.26 Gef. C 79.55 H 11.51 N 8.79

3-Amino-1.2.3-trimethyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (VIa): Die Reaktion von 14.5 g IV mit überschüss. flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei 20° führte in 2 Tagen zu 7.6 g (61%) VIa, Sdp.₁₀ 36°, n_D^{20} 1.4799.

IR-Spektrum (Substanz): Banden u. a. bei 3400, 3300, 3100, 3000, 1690, 1630, 1440, 1200, 1080 und 845/cm.

C₈H₁₃N (123.2) Ber. C 77.99 H 10.64 N 11.37 Gef. C 77.50 H 10.56 N 11.40

Hydrochlorid: Aus VIa in Äther durch Zugabe von äther. Chlorwasserstoff. Ausb. quantitativ.

C₈H₁₄N]Cl (159.7) Äquiv.-Gew. Gef. 162 (Titration mit *n*/10 AgNO₃ nach FAJANS)

3-Methylamino-1.2.3-trimethyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (VIb): Aus 47.0 g IV wurden bei Behandlung mit überschüss. Methylamin im Bombenrohr 33.5 g (74%) VIb vom Sdp.₁₅ 45°, n_D^{20} 1.4762, erhalten.

IR-Spektrum (Substanz): Hauptbanden bei 3250, 3100, 2900, 1695, 1620, 1435, 1330, 1170, 1045 und 945/cm.

Das Hydrochlorid wurde wie bei VIa erhalten.

IR-Spektrum (in KBr): Hauptbanden bei 3400, 2950, 2670, 2450, 1695, 1620, 1465, 1385, 1315, 1110, 1060, 1025 und 885/cm.

3-[N.N-Dimethyl-hydrazino]-1.2.3-trimethyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (VI d)

a) 7.6 g I wurden mit 20 ccm N.N-Dimethyl-hydrazin 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter magnetischem Rühren wurde überschüss. Dimethylhydrazin abdestilliert, im Rückstand VI d mit Äther von den Salzen getrennt und durch Destillation gereinigt. Sdp.₁₀ 56°, n_D^{20} 1.4757, Ausb. 4.2 g (60%).

IR-Spektrum (Substanz): Hauptbanden bei 3150, 2900, 2750, 1695, 1630, 1440, 1150, 890 und 850/cm.

NMR-Spektrum (CCl₄): 8.82, 8.40/8.33, 7.88, 7.66, 5.78/5.68 τ im Verhältnis 3 (quart. CH₃): 6 (2CH₃ an Doppelbindung): 1 (N-H): 6 (2CH₃ an N): 2 (=CH₂).

C₁₀H₁₈N₂ (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85 Gef. C 71.61 H 10.81 N 17.22

b) 2.5 g *IV* wurden mit 10 ccm *N,N*-Dimethyl-hydrazin 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung wie bei a) ergab 1.8 g (60–65%) *VId* vom Sdp.₁₂ 60°, n_D^{20} 1.4752. Das IR-Spektrum hatte die gleichen Banden wie das des nach a) gewonnenen Produkts.

3-Methylamino-4-hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*Xb*): 33.5 g des Amins *VIb* ließ man unter Rühren zu einer Mischung von 75 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser tropfen. Die Lösung erwärmte sich auf 60° und wurde auf dieser Temperatur belassen, bis die aufgetretene Rotfärbung (verursacht durch das Carboniumion IX?) verschwunden war. Nun gab man festes Natriumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu und ätherte nach dem Erkalten mehrfach aus. Beim Verdampfen hinterließ der Äther einen hellbraunen Kristallbrei, der auf Ton gepreßt und dann bei 0.5 Torr sublimiert wurde (Bad 40°). Aus Hexan farblose Kristalle vom Schmp. 80°, Ausb. 25.1 g (66%).

IR-Spektrum (CCl₄): Hauptbanden bei 3350, 2950, 2800, 1695, 1440, 1380, 1120 und 940/cm.

NMR-Spektrum (CCl₄): Banden bei 8.87, 8.48, 7.62 und 3.28 τ im Verhältnis 6 (2CH₃ an tert. C) : 6 (2CH₃ an Doppelbindung) : 3 (CH₃ an N) : 2 (N–H und O–H).

C₉H₁₇NO (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02 O 10.31
Gef. C 69.28 H 10.99 N 8.98 O 10.41

Äquiv.-Gew. 158 (acidimetr. Titration mit *n*/10 HCl, Methylorange).

3-Amino-4-hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*Xa*): Die Darstellung aus dem Amin *VIa* geschah genau wie für *Xb* beschrieben. Zur Reinigung wurde mehrfach aus Petroläther (30–60°) umkristallisiert, dann bei 0.5 Torr (Bad 40°) sublimiert. Ausb. 40%. Die Substanz beginnt bei 50° zu schmelzen, doch sind die letzten Kristalle erst bei 100° verschwunden.

C₈H₁₅NO (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92 O 11.33
Gef. C 68.38 H 10.79 N 9.78 O 11.23

Äquiv.-Gew. 145 (Titration mit *n*/10 HCl)

Zur Trennung in die Stereoisomeren wurden 0.5 g des obigen Gemisches in 5 ccm Wasser mit konz. Kupferacetatlösung versetzt. Der hellblaue Niederschlag wurde abzentrifugiert (seine Methanollösung scheidet beim Eindunsten blaue Kristalle ab; die Menge war aber zur Reindarstellung der *cis*-Form zu gering), die verbleibende Lösung schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde die reine *trans*-Form durch mehrfaches Ausäthern gewonnen und durch Sublimation bei 0.5 Torr gereinigt. Schmp. 53°.

IR-Spektrum (CCl₄): Hauptbanden bei 3400, 2950, 2870, 1445, 1380, 1190, 1110 und 940/cm.

3-Dimethylamino-4-hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*X*, $-N(CH_3)_2$ statt $-NHR$): Die Substanz wurde analog *Xb* aus dem Amin *VIc* in 67-proz. Ausb. als Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 69–79° erhalten.

IR-Spektrum (CCl₄): Hauptbanden bei 3400, 2900, 2770, 1695, 1455, 1380, 1350, 1265, 1215, 1155, 1090, 1045, 965, 938, 862/cm.

C₁₀H₁₉NO (167.2) Ber. C 71.81 H 10.25 Gef. C 71.31 H 11.05

Reaktion von *Xb* mit Thionylchlorid: Aus *Xb* in absol. Äther wurde mit äther. Chlorwasserstoff das Hydrochlorid ausgefällt. 1.0 g davon ließ man in Chloroformlösung mit 1.2 g Thionylchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß sieden. Nach Vertreiben der flüchtigen Bestandteile verblieb ein Sirup, der auf Zusatz von absol. Äther fest wurde. Das IR-Spektrum des erhaltenen Salzes stimmte völlig mit dem des Hydrochlorids von *VIb* überein.

Hydrochlorid des 3-Chlor-4-methylamino-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobutens-(1) (*VIIb*): 5.0 g *VIb* wurden in das Hydrochlorid übergeführt. In dessen Chloroformlösung leitete man zu-

nächst bei -50° , dann bei einer schließlich bis $+20^{\circ}$ ansteigenden Temperatur *Chlorwasserstoff* ein. Eindampfen i. Vak. lieferte einen Sirup, der mit absol. Äther das *Hydrochlorid von VIIb* lieferte. Ausb. 5.5 g (70%).

IR-Spektrum (CHCl_3): Hauptbanden bei 3400, 2950, 2730, 2450, 1700, 1595, 1470, 1440, 1390, 1310, 1125, 1050 und 820/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}$ (210.1) Ber. C 51.44 H 8.16 Cl 33.74 N 6.67
Gef. C 52.35 H 8.74 Cl 32.75 N 7.10

Reaktion von VIIb-Hydrochlorid mit Alkali: Die wäbr. Lösung von 1.0 g *VIIb-Hydrochlorid* wurde mit festem *Natriumhydroxyd* stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung lieferte durch Sublimation 0.3 g (50%) *Xb*, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

Reaktion von VIIb-Hydrochlorid mit Methylamin: Bei 24stdg. Behandlung von 1.5 g *VIIb-Hydrochlorid* mit überschüss. *Methylamin* im Bombenrohr bei 20° bildete sich eine klare Lösung. Der durch Verdampfen des Methylamins gewonnene Rückstand gab durch Sublimation bei 0.5 Torr (Bad 50°) 0.6 g (65%) *Pentamethylpyrrol* (Vb) vom Schmp. 71° . Keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat.

Reaktion von VIIb-Hydrochlorid mit Äthylamin: Die Umsetzung erfolgte wie vorstehend. Die in 60–70-proz. Ausb. erhaltene Flüssigkeit vom Sdp. 149° zeigte das IR-Spektrum des *2.3.4.5-Tetramethyl-1-äthyl-pyrrols* (Vc).

Pyrolyse von Xa und Xb: 0.5 g *Xa*, eingeschmolzen in einem Röhrchen, wurden im Ölbad 15 Min. auf 190° erhitzt. An den kälteren Stellen schieden sich dabei Wassertröpfchen ab. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wurde getrocknet und i. Vak. sublimiert. Schmp. 112° . Keine Schmp.-Depression mit *2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol* (Va). Ausb. quantitativ. In gleicher Weise lieferte *Xb* quantitativ *Pentamethylpyrrol* (Vb) vom Schmp. 72° , identifiziert durch sein IR-Spektrum.

3-Amino-1.5.6.7-tetramethyl-2-thia-4-aza-bicyclo[3.2.0]heptadien-(3.6) (XIII): 11.0 g *I* wurden mit 9.0 g *Thioharnstoff* in 30 ccm Nitromethan unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende braune Sirup wurde mit verd. Natronlauge behandelt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherlösung (immer noch unrein) wurde in verd. Salzsäure gelöst. Hierzu gab man vorsichtig verd. Natronlauge, filtrierte von den abgeschiedenen Flocken und wiederholte diese Operation noch 3 mal. Erst dann machte man stark alkalisch und fällte dadurch die Hauptmenge von XIII aus. Nach Sublimation bei 0.5 Torr (Bad 110°) Schmp. 148° . Ausb. 7.4 g (66%).

IR-Spektrum (in CHCl_3): Hauptbanden bei 3500, 3380, 2920, 2500, 1695, 1620, 1430, 1370, 1290, 1070, 1045, 1004, 925, 905 und 840/cm.

NMR-Spektrum (in CDCl_3): Singulets bei 8.86, 8.72, 8.53 und 5.10 im Verhältnis 3 (CH_3 neben S) : 3 (CH_3 neben N) : 6 (2CH_3 an Doppelbindung) : 2 (NH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ (182.2) Ber. C 59.32 H 7.74 N 15.37 S 17.56
Gef. C 59.95 H 8.11 N 14.87 S 17.81

Pikrat: Aus Äthanol Schmp. 212° .

2-Amino-3.4.5.6-tetramethyl-pyridin (XV): 1.0 g XIII wurde durch ein mit Glasperlen gefülltes, auf $450\text{--}500^{\circ}$ erhitztes waagerechtes Rohr von 40 cm Länge an einen Kühlfinger sublimiert. Aus der klebrigen Substanz, die beim Aufbewahren fester wurde, ließ sich bei 0.1 Torr (Bad 60°) eine hellgelbe Substanz vom Schmp. $113\text{--}114^{\circ}$ sublimieren. Ausb. gering.

IR-Spektrum (CCl_4): Hauptbanden bei 3500, 3400, 2920, 1600 und 1440/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ (150.2) Ber. C 71.95 H 9.39 N 18.65 Gef. C 70.73 H 9.07 N 18.05

Die zu geringen C,H- und N-Werte sowie die Farbe dürften auf einer kleinen Verunreinigung mit Schwefel beruhen. Zur weiteren Reinigung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

3-Amino-1.5.6.7-tetramethyl-2-oxa-4-aza-bicyclo[3.2.0]heptadien-(3.6) (XVI): 3.6 g *I* und 3.6 g *Harnstoff* wurden in 20 ccm Nitromethan 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde nach der Behandlung mit Natronlauge ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers sublimierte man bei 0.1 Torr (Bad 100°). Schmp. 152°. Ausb. 2.1 g (60–65%).

IR-Spektrum (CCl₄): Hauptbanden bei 3500, 3400, 2950, 1690, 1660, 1435, 1375, 1200, 1085, 965 und 880/cm.

NMR-Spektrum: Singulets bei 8.90, 8.73, 8.42 und 4.83 τ mit einem für die Formel *XVI* stimmenden Verhältnis.

C₉H₁₄N₂O (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85 Gef. C 64.81 H 8.64 N 16.80
