

Wilhelm Flitsch, Ulf Krämer und Herbert Zimmermann

Cyclische Verbindungen mit Heterobrückenatomen, V¹⁾

Zur Chemie der 1-Amino-pyrrole

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 8. April 1969)

1-Amino-pyrrole **1**, deren Synthese beschrieben wird, reagieren mit 1,4-Dioxoverbindungen zu Bipyrrylen-(1.1') **9** und 6*H*-3a,4-Diaza-azulen **10**.

1,4-Diketone reagieren mit Hydrazin unter Bildung von 1-Amino-pyrrolen und 1,2-Dihydro-pyridazinen²⁾. Differieren die Stickstoffatome des Hydrazins durch geeignete Substituenten in ihrer Basizität hinreichend, so entstehen bei der Reaktion in der Hauptsache 1-Amino-pyrrole³⁾.

Die Synthese des 1-Amino-pyrrols (**1a**), das wir zur Darstellung von 5-Aza-indolizinen⁴⁾ und anderen N-Brücken-Bicyclen benötigten, gelang etwa gleichzeitig und unabhängig Epton⁵⁾ und uns⁶⁾. Experimentelle Angaben zur Synthese finden sich erstmalig in dieser Arbeit.

Darstellung von 1-Amino-pyrrolen

Ausgangsprodukt der Synthese von **1a** war *N*-Amino-phthalimid (**2**), dessen Darstellung⁷⁾ wir verbessern konnten. Umsetzung mit 2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran⁸⁾ führte zu **3a**, aus dem der Phthaloylrest hydrazinolytisch abgespalten wurde.

Die Synthese ist nicht allgemein anwendbar. Während **1b** mit Acetylaceton über **3b** erhalten werden konnte, fand beim Versuch einer Umsetzung von 1,2-Dibenzoyl-äthan oder auch Phenacylaceton mit **2** nur Isomerisierung des Aminoimids zu *N,N'*-Phthaloyl-hydrazin statt.

Die physikalischen Eigenschaften von **1a** sind mit der Struktur im Einklang, **1b** wurde schon früher dargestellt³⁾. Mit Benzaldehyd und Acetophenon entstanden aus **1a** die Schiffschen Basen **4**. Mit Tetracyanäthylen reagiert **1a** in Aceton zu **5a**; das Analoge **5b** war aus **4a** und Tetracyanäthylen erhältlich.

¹⁾ IV. Mitteil.: *W. Flitsch und E. Gerstmann*, Chem. Ber. **102**, 1309 (1969).

²⁾ Zusammenf.: *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Bd. VI, S. 104, J. Wiley and Sons, New York 1957; *M. Tisler und B. Stanovnik* in *A. R. Katritzky und A. J. Boulton*, Advances heterocycl. Chem. **9**, 226 (1968).

³⁾ ^{3a)} *C. G. Overberger, L. C. Palmer, B. S. Marks und N. R. Byrd*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4100 (1955); ^{3b)} *H. Beyer, Th. Pyl und C.-E. Völcker*, Liebigs Ann. Chem. **638**, 150 (1960);

^{3c)} *D. M. Lemal und T. W. Rave*, Tetrahedron [London] **19**, 1119 (1963).

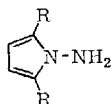
⁴⁾ *W. Flitsch und U. Krämer*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1479.

⁵⁾ *R. Epton*, Chem. and Ind. **1965**, 425.

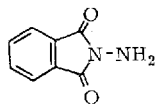
⁶⁾ *U. Krämer*, Diplomarb., Münster 1966.

⁷⁾ *H. D. K. Drew und H. H. Hatt*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 16.

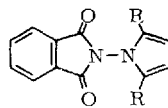
⁸⁾ *J. Fakstorp, D. Raleigh und L. E. Schniepp*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 872 (1950).



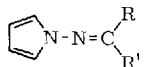
1a: R = H
b: R = CH₃



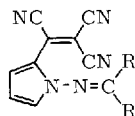
2



3a: R = H
b: R = CH₃

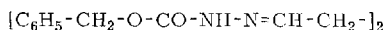
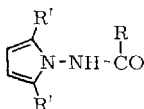


	R	R'
4a	H	C ₆ H ₅
b	CH ₃	C ₆ H ₅



	R	R'
5a	CH ₃	CH ₃
b	H	C ₆ H ₅

Säurehydrazide reagieren mit 2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran zu 1-Acylamino-pyrrolen **6**. Zwischenprodukt bei der Darstellung von **6c** ist **7**. Die Umsetzungen verlaufen nur in geringen Ausbeuten, so daß eine Synthese von **1a** über die Amide **6** wenig sinnvoll erscheint. **6a** kann besser aus **1a** durch Kochen in Eisessig erhalten werden.



7

	R	R'
6a	CH ₃	H
b	C ₆ H ₅	H
c	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-	H
d	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-	C ₆ H ₅

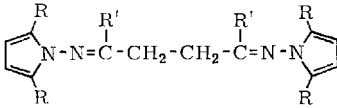
Da das Phthalimidverfahren zur Darstellung von 2,5-disubstituierten 1-Amino-pyrrolen nicht allgemein anwendbar ist, kann der Weg über 1-Acylamino-pyrrole hier von Bedeutung sein: So war **6d** aus Benzyloxycarbonylhydrazin und 1,2-Dibenzoyl-äthan zugänglich.

Umsetzungen von 1-Amino-pyrrolen mit 1,4-Dioxoverbindungen

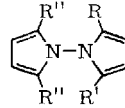
1a und **1b** reagieren mit 1,4-Dioxoverbindungen in Abwesenheit von Säuren zu den Bis-iminen **8**.

Beim Erhitzen in Eisessig hingegen konnten aus **1a** und Acetylaceton, 1,2-Dibenzoyl-äthan und Phenacylaceton die Bipyrryle-(1.1') **9a-c** und 6*H*-3a.4-Diaza-azulene **10a-d** gewonnen werden. Aus **1a** und überschüssigem Acetylaceton entsteht zudem das Indolderivat **12**. **1b** reagiert mit Acetylaceton unter Bildung des Bipyrryls **9d**.

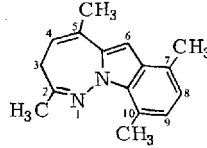
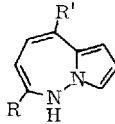
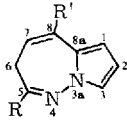
Die NMR-Spektren von **9**, **10** und **12** sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Bipyrryle **9** entsprechen denen



	R	R'
8a	H	H
b	CH ₃	H
c	H	CH ₃
d	CH ₃	CH ₃



	R	R'	R''
9a	CH ₃	CH ₃	H
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
c	CH ₃	C ₆ H ₅	H
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃



	R	R'
10a	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	CH ₃	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	CH ₃

11**12**NMR-Daten (τ -Werte) der Verbindungen **9**, **10** und **12** (Kopplungskonstanten in Hz)

	2-H	3-H	4-H	5-H	2'-R	3'-H	4'-H	5'-R'	Lösungs- mittel
9a	3.40 t ($J_{2,3}=J_{4,5}=2.3$;	3.84 t	3.84 t	3.40 t	(8.09) s	4.35 s	4.35 s	(8.09) s	CS ₂
9b	3.22 t ($J_{2,3}=J_{4,5}=2.0$;	3.80 t	3.80 t	3.22 t	(2.7-2.9) m	3.46 s	3.46 s	(2.7-2.9) m	CDCl ₃
9c	3.27 t ($J_{2,3}=J_{4,5}=2.0$;	3.74 t	3.74 t	3.27 t	(7.94) s	3.97 d	3.60 d	(2.83) m	CDCl ₃
	1-H	2-H	3-H	5-R	6-H	7-H	8-R'		
10a	3.93 d ($J_{1,2}=J_{1,3}=J_{2,3}=2.5$;	3.93 d	3.09 t	(7.88) s	7.31 dq	4.71 tq	(8.03) d		CS ₂
10b	3.81 dd ($J_{1,2}=3.5$;	3.65 dd	2.0-2.8 m	(2.0-2.8) m	6.58 d	4.20 t	(2.0-2.8) m		CDCl ₃
10c	3.96 m ($J_{1,3}=J_{2,3}=2$;	3.96 m	2.95 t	(7.98) s	7.13 d	4.42 m	(2.71) m		CDCl ₃
10d	3.68 d ($J_{1,3}=J_{2,3}=2.5$;	3.68 d	2.75 t	(2.0-2.6) m	6.74 d	4.50 m	(7.95) d		CDCl ₃
	2-CH ₃	3-H	4-H	5-CH ₃	6-H	7-CH ₃	8-H	9-H	10-CH ₃
12	(7.38) s *) ($J_{4,5-CH_3}=1$)	7.13 d	4.38 m	(7.88) m	3.58 s	(7.81) s *)	3.25 s	3.25 s	(7.53) s *) CDCl ₃

*) Die Zuordnung der Signale dieser Methylprotonen ist nicht gesichert.
Die Abkürzungen bedeuten: s=Singulett, d=Dublett, dd=Doppeldublett, t=Triplet, dq=Dublett, zum Quadruplett aufgespalten, tq=Triplet, zum Quadruplett aufgespalten, m=Multiplet, TMS als innerer Standard.

anderer Pyrrolderivate⁹⁾. Zwischen den Tautomeren **10** und **11** entscheidet das Signal für zwei 6-ständige Methylenprotonen. In den IR-Spektren von **10a–d** finden sich in Übereinstimmung hiermit keine ν_{NH} -Banden.

Die Signale für die *o*-ständigen Phenylprotonen ($\tau \sim 2.2$) sind in **10d** gegenüber denen für die restlichen Phenylprotonen ($\tau \sim 2.7$) unter dem Einfluß der C=N-Doppelbindung nach kleinerem Feld verschoben. Strukturbeweisend ist hier ferner eine Allylkopplung ($J = 1$ Hz) zwischen dem Proton in 7-Stellung und denen der 8-ständigen Methylgruppe. Aufspaltung der Phenylprotonen und Allylkopplung werden im NMR-Spektrum des Isomeren **10c** nicht beobachtet.

Eine Stabilisierung der Verbindungen **10** gegenüber den Tautomeren **11** ($4n\pi$ -Systeme) ist auf Grund der *Hückel*-Regel zu erwarten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

N-Amino-phthalimid (**2**): Die angegebenen Ausbeuten werden nur bei strenger Beachtung dieser Vorschrift erreicht. Bei größeren Ansätzen sinkt die Ausbeute an **2** rapide.

15.0 g *Phthalimid*, 150 ccm Äthanol und 4 ccm 82proz. *Hydrazinhydrat* wurden 2 Min. geschüttelt, anschließend auf dem Dampfbad solange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung klar war (etwa 3 Min.), dann unmittelbar 70 ccm Wasser zugegeben und die vollkommen klare Lösung in 250 ccm Wasser gegossen. Es wurde etwa 20 Min. im Eisbad gekühlt. Die auskristallisierten farblosen Nadeln wurden abgesaugt, mit Wasser ammoniakfrei gewaschen und i. Vak. getrocknet. Umkristallisation ist entbehrlich. Ausb. 7–9 g (40–55%), Schmp. 200–205° (Lit.⁷⁾: 200–205°).

1-Phthalimido-pyrrol (**3a**): 10.0 g **2** wurden mit 12.0 ccm 2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran⁸⁾ in 100 ccm absol. Dioxan bis zur Lösung erhitzt und mit 10 ccm 5*n* HCl versetzt. Die klare gelbe Lösung färbte sich langsam dunkel. Im Eiswasserbad kristallisierte **3a**. Es wurde abgesaugt und mit Dioxan/Wasser (1:3) gewaschen; aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 218.5°, Ausb. 10.3 g (79%).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (212.2) Ber. C 67.92 H 3.80 N 13.20 Gef. C 68.14 H 3.63 N 13.53

IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1730, 1790/cm.

1-Amino-pyrrol (**1a**): 103.0 g **3a**, in 500 ccm Methanol aufgeschlämmt, wurden mit 30 ccm 82proz. *Hydrazinhydrat* versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und mit 15 ccm Eisessig versetzt. Es wurde filtriert, das Methanol vorsichtig über eine gut wirksame Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit verd. Natronlauge im Überschuß versetzt, **1a** mit Äther ausgeschüttelt und i. Vak. destilliert. Ausb. 24.0 g (60%), Sdp.₁₂ 71–73°, n_{D}^{25} 1.5312.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (82.1) Ber. N 34.12 Gef. N 34.30

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3200, 3300/cm.

NMR (in Substanz): 2-H, 5-H $t \tau$ 3.60 (2); 3-H, 4-H $t \tau$ 4.11 (2), $J_{2,3} = J_{2,4} = J_{3,5} = J_{4,5} = 2$ Hz; $-\text{NH}_2$ $s \tau$ 5.50 (2).

⁹⁾ H. Suhr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 221, Springer Verlag, Heidelberg 1965.

1-Phthalimido-2.5-dimethyl-pyrrol (3b): 10.0 g **2** wurden mit 7.0 g *Acetylaceton* in 30 ccm Eisessig bis zur Lösung erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte **3b** in großen gelben Tafeln. Aus der Mutterlauge war durch Eindampfen weiteres **3b** erhältlich. Es wurde i. Vak. über Natronlauge getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (85%), Schmp. 180–182°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.79 H 4.83 N 11.91

IR: $\nu_{C=O}$ 1750, 1800/cm.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol (1b): 24.5 g **3b** wurden mit 6 ccm 82proz. *Hydrazinhydrat* in 110 ccm *Methanol* $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Ein Teil des *N,N'*-Phthaloyl-hydrazins fiel schon während der Reaktion aus. Zugabe von etwas Eisessig vervollständigte die Fällung. Das Filtrat wurde unter Zusatz von Wasser mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit verd. Ammoniak im Überschuß versetzt und ausgeäthert, der Äther abgedampft und der Rückstand durch Destillation i. Vak. gereinigt. Sdp.₁₄ 100°. Aus wasserfreiem *Benzin* farblose Stäbchen, die sich nach wenigen Tagen dunkel färbten. Ausb. 4.0 g (36%), Schmp. 52.5° (Lit.¹⁰): 51–53°).

IR: ν_{N-H} 3250, 3350/cm.

1-Benzylidenamino-2.5-dimethyl-pyrrol: Aus **1b** und frisch dest. *Benzaldehyd* durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß. Aus Äthanol 40% blaßgelbe Blättchen, Schmp. 57–58°.

$C_{13}H_{14}N_2$ (198.3) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.62 H 7.28 N 14.30

1-Benzylidenamino-pyrrol (4a): Aus **1a** und frisch dest. *Benzaldehyd* in Äthanol durch Erhitzen unter Rückfluß. Aus Äthanol/Wasser 50% farblose Blättchen, Schmp. 63–64°.

$C_{11}H_{10}N_2$ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46

Gef. C 77.51 H 6.16 N 16.49 Mol.-Gew. 173 (kryoskop. in Phenol)

1-[α -Phenyl-äthylidenamino]-pyrrol (4b): 2.0 g **1a** wurden mit 3.0 g *Acetophenon* in 10 ccm Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der Lösung i. Vak. kristallisierte **4b**. Aus Äthanol 1.15 g (26%), Schmp. 61°.

$C_{12}H_{12}N_2$ (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.48 H 6.38 N 15.12

1-Isopropylidenamino-2-tricyanvinyl-pyrrol (5a): Eine Lösung von 0.8 g *Tetracyanäthylen* in 15 ccm *Aceton* wurde mit 0.25 g **1a** versetzt. Nach Zugabe von 5 Tropfen *Pyridin* färbte sich die Lösung dunkelrot. Es wurde nach 2 Tagen eingedampft und mit *Benzin*/*Benzol*/*Essigester* (1:3:2) an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Aus Äthanol/Wasser 0.27 g (40%), Schmp. 76°.

$C_{12}H_9N_5$ (223.2) Ber. C 64.56 H 4.06 N 31.38 Gef. C 64.55 H 4.37 N 31.65

IR: $\nu_{C\equiv N}$ 2220/cm.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 434 m μ ($\log \epsilon$ 4.4).

NMR ($CDCl_3$): 3-H dd τ 2.37 (1), $J_{3,4} = 5$, $J_{3,5} = 1.5$ Hz; 4-H dd τ 3.45 (1), $J_{3,4} = 5$, $J_{4,5} = 2.5$ Hz; 5-H dd τ 2.92 (1), $J_{4,5} = 2.5$, $J_{3,5} = 1.5$ Hz; =C(CH₃)₂ s τ 7.64 (3) und s τ 7.93 (3).

1-Benzylidenamino-2-tricyanvinyl-pyrrol (5b): 0.05 g **4a** in 1 ccm *Aceton* wurden zu 0.04 g *Tetracyanäthylen* in 1 ccm *Aceton* gegeben. Die zunächst blaue Färbung schlug rasch nach Rot um. Nach 10 Min. wurde 0.1 ccm *Pyridin* zugesetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, eingedampft und der Rückstand in 2 ccm *Benzol*/*Benzin*/*Essigester* (2:2:1) aufgenommen.

¹⁰ C. Bülow, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4316 (1902).

5b kristallisierte nach einigen Tagen. Aus Benzol/Petroläther 0.02 g (10–30%), Schmp. 167° (Zers.).

$C_{16}H_9N_5$ (271.3) Ber. C 70.84 H 3.34 N 25.82 Gef. C 70.58 H 3.53 N 25.39

IR: $\nu_{C=N}$ 2260/cm.

1-Acetamino-pyrrol (6a)

a) 3.0 g *Acethydrazid* wurden mit 7.0 ccm *2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran* in 15 ccm Eisessig $1/4$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformphase i. Vak. eingedampft, der dunkle Rückstand in Äthanol aufgenommen und die Lösung mit Kohle geklärt. Nach Vertreiben des Äthanol kristallisierte der Rückstand. Ausb. 0.25 g (5%). Das Produkt ist identisch mit dem nach b) dargestellten **6a**.

b) 0.50 g **1a** wurden in 5 ccm *Eisessig* 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Chloroform viermal ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abgedampft und der Rückstand an Kieselgel (0.08 mm) mit Benzol/Benzin/Essigester (2 : 2 : 1) chromatographiert. Aus Methanol/Wasser 0.10 g (16%), Schmp. 61°.

$C_6H_8N_2O$ (124.1) Ber. C 58.05 H 6.50 N 22.57 Gef. C 58.31 H 6.42 N 22.57

IR: $\nu_{C=O}$ 1685, ν_{N-H} 3080/cm.

NMR ($CDCl_3$): 2-H, 5-H m τ 3.33 (2); 3-H, 4-H m τ 3.80 (2); $-CO-CH_3$ s τ 7.98 und 8.17 (3), Aufspaltung des Signals wegen Aufhebung der freien Drehbarkeit der Acetylgruppe im Säureamid.

1-Benzamino-pyrrol (6b): 5.0 g *Benzhydrazid* wurden mit 6.0 g *2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran* in 25 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit kristallisierten 0.35 g feine Nadelchen, die abfiltriert und mit Äthanol gewaschen wurden; nicht umkristallisierbar, Schmp. 231.5°, keine Farbreaktion mit Ehrlichs Reagenz. Es handelt sich wahrscheinlich um das *Bis-benzoylhydraxon des Succindialdehyds*:

$C_{18}H_{18}N_4O_2$ (322.4) Ber. C 67.06 H 5.63 N 17.38

Gef. C 67.48, 67.60 H 5.10, 5.05 N 17.12, 17.15

IR: $\nu_{C=O}$ 1650, ν_{N-H} 3230/cm.

Das Filtrat wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt, der Auszug über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit Benzol/Essigester (1 : 1) an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Aus Äthanol/Wasser 1.00 g (14.5%) **6b**, Schmp. 173–174°.

$C_{11}H_{10}N_2O$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 Gef. C 71.05 H 5.42 N 14.65

IR: $\nu_{C=O}$ 1670, ν_{N-H} 3280/cm.

Succindialdehyd-bis-benzyloxycarbonylhydraxon (7): 1.60 g *Benzyloxycarbonylhydrazin*^{3a)} wurden mit 1.60 g *2,5-Diäthoxy-tetrahydrofuran* in 10 ccm einer Mischung aus Eisessig und Äthanol (1 : 3) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein kristalliner Niederschlag. Aus Dioxan Ausb. 1.06 g (58%), Schmp. 199–200° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_4O_4$ (382.4) Ber. C 62.81 H 5.80 N 14.65 Gef. C 62.66 H 6.02 N 14.96

IR: $\nu_{C=O}$ 1720, ν_{N-H} 3300/cm.

1-Benzyloxycarbonylamino-pyrrol (6c): 1.50 g **7** wurden in 10 ccm Eisessig 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Äther isoliert. Aus Benzin Ausb. 0.25 g (30%) **6c**, Schmp. 97°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.72 H 5.65 N 12.95

IR: $\nu_{C=O}$ 1730, ν_{N-H} 3330/cm.

1-Benzoyloxycarbonylamino-2.5-diphenyl-pyrrol (6d): 1.20 g *1.2-Dibenzoyl-äthan*¹¹⁾ wurden mit 0.84 g *Benzoyloxycarbonylhydrazin* in 50 ccm Eisessig $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde mit NaHCO_3 neutralisiert und mit Chloroform isoliert. Aus Benzol/Petroläther 0.40 g (20%) farblose Nadelchen, Schmp. 191–192°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (368.4) Ber. C 78.24 H 5.47 N 7.60 Gef. C 78.22 H 5.46 N 7.62

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1700, $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 3220/cm.

Reaktion der 1-Amino-pyrrole 1a und 1b mit Succindialdehyd bzw. Acetylaceton in Abwesenheit von Säure

Das *1-Amino-pyrrol* wurde mit der *Diketoverbindung* etwa 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Anschließend wurde in Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte im Eisschrank.

1.4-Bis-[pyrryl-(1)-imino]-butan (8a): Aus **1a** und *Succindialdehyd*. Aus Äthanol/Wasser 36%, Schmp. 119.5–121°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (214.3) Ber. C 67.26 H 6.59 N 26.15

Gef. C 67.42 H 6.66 N 25.67 Mol.-Gew. 208 (kryoskop. in Phenol)

1.4-Bis-[2.5-dimethyl-pyrryl-(1)-imino]-butan (8b): Aus **1b** und *Succindialdehyd*. Aus Äthanol 15%, Schmp. 75–76°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (270.4) Ber. N 20.73 Gef. N 20.40

2.5-Bis-[pyrryl-(1)-imino]-hexan (8c): Aus **1a** und *Acetylaceton*. Aus Äthanol/Wasser 16%, Schmp. 97–98°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (242.3) Ber. C 69.39 H 7.49 N 23.12

Gef. C 69.86 H 7.43 N 22.85 Mol.-Gew. 234 (kryoskop. in Phenol)

2.5-Bis-[2.5-dimethyl-pyrryl-(1)-imino]-hexan (8d): Aus **1b** und *Acetylaceton*. Aus Äthanol 41%, Schmp. 111–112°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4$ (298.4) Ber. C 72.44 H 8.78 N 18.78 Gef. C 72.18 H 8.87 N 18.72

Reaktion der 1-Amino-pyrrole 1a und 1b mit 1.4-Dioxoverbindungen in Eisessig

Reaktion von 1a mit Acetylaceton: 3.0 g **1a** in 15 ccm Eisessig, unter Kühlung mit 8.4 g *Acetylaceton* in 15 ccm Eisessig versetzt, wurden 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand der Chloroformlösung wurde i. Vak. destilliert:

2.5-Dimethyl-bipyrryl-(1.1') (9a): Die farblose Flüssigkeit mit Sdp._{0.2} 37–43° (hauptsächlich Acetylaceton) wurde mit Wasser verdünnt. Hierbei fiel **9a** aus. Aus Äthanol/Wasser 1.1 g (20%), Schmp. 61°, die Substanz hat einen sehr hohen Dampfdruck.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (160.2) Ber. C 74.96 H 7.55 N 17.49 Gef. C 74.80 H 7.79 N 17.24

NMR (CS_2): $t \tau$ 3.40 (2), $J = 2.3$ Hz; $t \tau$ 3.84 (2), $J = 2.3$ Hz; $s \tau$ 4.35 (2); $s \tau$ 8.09 (6).

5.8-Dimethyl-6H-3a.4-diaza-azulen (10a): Gelbe, blaugrün fluoreszierende Flüssigkeit, nach Redestillation ~ 2.0 g (30–40%), Sdp._{0.4} 79°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (160.2) Ber. C 74.96 H 7.55 N 17.49 Gef. C 74.86 H 7.36 N 17.68

UV (Äthanol): λ_{max} 245 m μ ($\log \epsilon$ 4.1), 273 (4.0).

NMR (CS_2): $t \tau$ 3.09 (1), $J = 2.5$ Hz; $d \tau$ 3.93 (2), $J = 2.5$ Hz; $tq \tau$ 4.71 (1), $J = 6.5$ und 1.5 Hz; $dq \tau$ 7.31 (2), $J = 6.5$ und 1 Hz; $s \tau$ 7.88 (3); $s \tau$ 8.03 (3).

¹¹⁾ W. Heffe und F. Kröhnke, Chem. Ber. **89**, 835 (1956).

2.5.7.10-Tetramethyl-3H-[1.2]diazepino[2.3-a]indol (12): Bei einem Ansatz aus 6.0 g **1a** und 14.0 g *Acetylaceton* wurden zunächst **9a** und **10a** i. Vak. abdestilliert (Sdp._{0,4} bis ~80°). Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Chromatographie an Kieselgel (0.08 mm) mit Benzol/Benzin (1 : 1) **12** gewonnen werden. Aus Methanol/Wasser 0.350 g (2%), Schmp. 64–65°.

C₁₆H₁₈N₂ (238.3) Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.76 Gef. C 81.08 H 7.54 N 11.93

UV (Äthanol): λ_{max} 246 mμ (log ε 5.3), 272 (4.1), 311 (4.1).

NMR (CDCl₃): s τ 3.25 (2); s τ 3.58 (1); m τ 4.38 (1), *J* = 1 Hz; d τ 7.13 (2); s τ 7.38 (3); s τ 7.53 (3); s τ 7.81 (3); m τ 7.88 (3), *J* = 1 Hz.

Reaktion von 1a mit 1.2-Dibenzoyl-äthan: 0.50 g **1a** und 1.40 g *1.2-Dibenzoyl-äthan*¹¹⁾ wurden in 15 ccm Eisessig 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Die rotbraune Lösung wurde mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Chloroform extrahiert und die Chloroformphase i. Vak. bei 30° eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (0.08 mm) mit Benzol/Benzin (3 : 1) chromatographisch getrennt.

2.5-Diphenyl-bipyrryl-(1.1') (9b): *R_F* 0.53, aus Äthanol 0.125 g (7%), Schmp. 202°.

C₂₀H₁₆N₂ (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.40 H 5.80 N 9.90

NMR (CDCl₃): m τ 2.7–2.9 (10); t τ 3.22 (2), *J* = 2 Hz; s τ 3.46 (2); t τ 3.80 (2), *J* = 2 Hz.

5.8-Diphenyl-6H-3a.4-diaza-azulen (10b): *R_F* 0.31, aus Äthanol/Wasser 0.175 g (10%), Schmp. 118°.

C₂₀H₁₆N₂ (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.40 H 5.64 N 9.46

UV (Äthanol): λ_{max} 240 mμ (log ε 4.4), 281 (4.3).

NMR (CDCl₃): m τ 2.0–2.75 (11); t τ 3.65 (1), *J* = 3.5 Hz; dd τ 3.81 (1), *J* = 3.5 und 1.5 Hz; t τ 4.20 (1), *J* = 7 Hz; d τ 6.58 (2), *J* = 7 Hz.

Reaktion von 1a mit Phenacylaceton: 2.50 g **1a** wurden mit 6.00 g *Phenacylaceton* in 10 ccm Eisessig 25 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Es wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt, nach Eindampfen der Rückstand in Benzol/Benzin (1 : 1) an Kieselgel (0.08 mm) chromatographiert.

2-Methyl-5-phenyl-bipyrryl-(1.1') (9c): *R_F* 0.66, aus Methanol/Wasser 0.60 g (9%), Schmp. 76–77°.

C₁₅H₁₄N₂ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 81.09 H 6.49 N 12.57

UV (Äthanol): λ_{max} 283 mμ (log ε 4.3).

NMR (CDCl₃): m τ 2.83 (5); t τ 3.27 (2), *J* = 2 Hz; d τ 3.60 (1), *J* = 4 Hz; t τ 3.74 (2), *J* = 2 Hz; d τ 3.97 (1), *J* = 4 Hz; s τ 7.94 (3).

5-Methyl-8-phenyl-6H-3a.4-diaza-azulen (10c): *R_F* 0.15, aus Petroläther 0.30 g (5%), Schmp. 93°.

C₁₅H₁₄N₂ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 81.15 H 6.25 N 12.71

UV (Äthanol): λ_{max} 238 mμ (log ε 4.3).

NMR (CDCl₃): m τ 2.71 (5); t τ 2.95 (1), *J* = 2 Hz; m τ 3.96 (2); m τ 4.42 (1); d τ 7.13 (2), *J* = 6.5 Hz; s τ 7.98 (3).

8-Methyl-5-phenyl-6H-3a.4-diaza-azulen (10d): *R_F* 0.47; beim Eindampfen der **10d** enthaltenden Fraktionen wurde ein Sirup erhalten, der im Kugelrohr destilliert wurde: blaßgelbes Öl, Badtemperatur 170–180° (0.5 Torr), Ausb. 0.60 g (9%).

C₁₅H₁₄N₂ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 80.78 H 6.15 N 12.68

UV (Äthanol): λ_{\max} 268 m μ ($\log \epsilon$ 4.3).

NMR (CDCl₃): m τ 2.0–2.6 (5); t τ 2.75 (1), $J = 2.5$ Hz; d τ 3.68 (2), $J = 2.5$; m τ 4.50 (1); d τ 6.74 (2), $J = 6.5$ Hz; d τ 7.95 (3), $J = 1$ Hz.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-bipyrryl-(1.1') (**9d**): 0.20 g **1b** wurden mit 0.20 g Acetylaceton in 5 cm Äthanol unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisieren mit NaHCO₃ wurde mit Äther ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisierte. Aus Methanol 0.18 g (48–58%), Schmp. 64° (Lit.¹²); Schmp. 62°).

C₁₂H₁₆N₂ (188.3) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88 Gef. C 76.15 H 8.34 N 14.94

¹²) A. Pieroni und P. Veremeenco, Gazz. chim. ital. **56**, 469 (1926).