

Helmut Bauer

## Kondensations- und Oxydationsprodukte von 4-Oxo- $\Delta^2$ -pyrrolinen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, D-69 Heidelberg

(Eingegangen am 24. September 1970)

4-Oxo-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (**1**) wird mit *p*-Nitro- und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, Glyoxal, Benzoldiazoniumchlorid und salpetriger Säure zu **3–5**, **7** und **10** kondensiert. Nach den IR-Spektren liegen diese Verbindungen vorwiegend als Zwitterionen vor. Bei der Nitrosierung von **1** erhält man neben **10** auch das Nitrosamin **9**. Mit überschüssigem  $K_3[Fe(CN)_6]$  wird **1** zum 4-Hydroxy-5-oxo-3-methyl-2-methylen- $\Delta^3$ -pyrrolin (**12**) oxidiert. Oxydationsprodukte mehrfach substituierter 4-Oxo- $\Delta^2$ -pyrrole werden beschrieben.

### Condensation and Oxidation Products of 4-Oxo-2-pyrrolines

4-Oxo-2.3-dimethyl-2-pyrroline (**1**) is condensed with *p*-nitro- and *p*-dimethylaminobenzaldehyde, glyoxal, benzenediazonium chloride, and nitrous acid to give the compounds **3–5**, **7**, and **10**, the zwitterionic structures of which are suggested by i. r. spectroscopy. By treatment with nitrous acid **1** can also be converted to the nitrosamine **9**. With an excess of  $K_3[Fe(CN)_6]$  **1** is oxidized to the 4-hydroxy-5-oxo-3-methyl-2-methylene-3-pyrroline (**12**). Oxidation products of higher substituted 4-oxo-2-pyrrolines are described.

Untersuchungen über farbige Oxydationsprodukte aus 3-Hydroxy-pyrrolen führten zur Synthese des 4-Oxo-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolins (**1**)<sup>1)</sup>. Der Vergleich der IR-Spektren von **1** ( $\nu_{CO}$  1655/cm in  $CHCl_3$ ) und dem ebenfalls in der Oxoform vorliegenden Indoxyl ( $\nu_{CO}$  1690/cm in  $CHCl_3$ )<sup>2)</sup> deutet darauf hin, daß **1** als  $\beta$ -Amino-enon<sup>3)</sup> mehr zwitterionischen Charakter hat als die benzohomologe Verbindung, die nur unter Entaromatisierung des anellierten Benzolrings eine ähnliche polare Struktur annehmen könnte. Der reaktionsfähigste Teil von **1** ist wie bei Indoxyl die  $CH_2$ -Gruppe, an der besonders elektrophile Reagentien angreifen. Benzaldehyd sowie *p*-Nitro- und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd liefern die entsprechenden Benzylidenverbindungen **2**<sup>1)</sup>–**4**, deren IR-Spektren im Bereich 1700–1500/cm sehr verschieden sind von dem des 2-Benzyliden-indoxyls ( $\nu_{CO}$  1680/cm)\*), das aus dem gleichen Grund wie Indoxyl selbst vorwiegend die Oxoform darstellt. Eine bei **2** schwache, scharfe Bande (1670/cm) tritt auch bei **3** (1680/cm) und **4** (1650/cm) auf und wird in allen drei Fällen dem konjugierten System  $N=C-C=C$  zugeordnet, während die Bande bei niedrigeren Frequenzen (**2**: 1555/cm, **3**: 1580/cm, **4**: 1530/cm) auf Grund ihrer starken Intensität

\*) R. A. Abramovitch und A. M. Marko, Canad. J. Chem. **38**, 131 (1960).

1) H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **736**, 1 (1970).

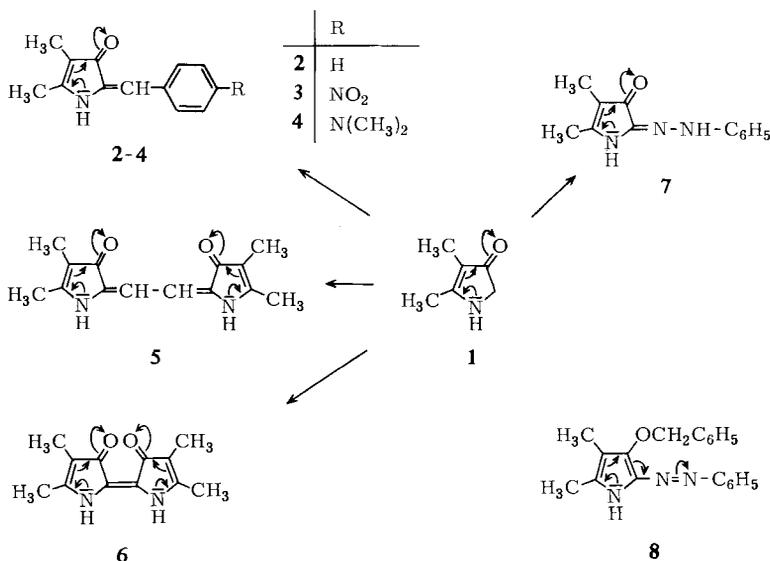
2) G. W. Kirby und S. W. Shah, Chem. Commun. **1965**, 381.

3) J. V. Greenhill, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 299.

auf die Beteiligung der Gruppe  $C=C-O$  an der Schwingung zurückzuführen ist. 4 zeigt infolge erhöhter Polarität noch eine deutliche Bande bei  $1590/cm$ , die bei 2 und 3 nur als Schulter auftritt. Nach diesen Befunden liegen 2-4 hauptsächlich als Zwitterionen vor.

Mit Glyoxal kondensiert 1 zu 1.2-Bis-[4-oxo-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolinyliden-(5)]-äthan (5). Das Absorptionsmaximum von 5 im Sichtbaren ( $\lambda_{max}$  515  $m\mu$  in DMF) ist gegenüber dem des Tetramethyl-pyrrol-indigos (6)<sup>1,4</sup> ( $\lambda_{max}$  527  $m\mu$  in DMF) nach kürzeren Wellen verschoben. In dieser für Indigofarbstoffe<sup>5,6</sup> charakteristischen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Verlängerung des zentralen Leitsystems um eine Doppelbindung sowie hinsichtlich der NH-Frequenzen (5: 3210/ $cm$ ; 6: 3250/ $cm$ ) zeigen 5 und 6 eine Ähnlichkeit mit dem benzohomologen Verbindungspaar 1.2-Bis-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-äthan ( $\lambda_{max}$  597  $m\mu$  in DMF;  $\nu_{NH}$  3170/ $cm$ )<sup>5</sup> und Indigo ( $\lambda_{max}$  620  $m\mu$  in DMF;  $\nu_{NH}$  3246/ $cm$ )<sup>7</sup>. Das IR-Spektrum von 5 zeigt neben einer intensiven, breiten CO-Bande (1555/ $cm$ ) eine schwächere, scharfe Bande bei höherer Frequenz (1645/ $cm$ ). Hieraus ist für 5 in Analogie zu 6, aber im Gegensatz zu den benzohomologen Indigoverbindungen, auf die vorwiegende Beteiligung einer Quardropolstruktur am Grundzustand des Moleküls zu schließen.

Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 1 zu 4-Oxo-5-phenylhydrazono-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (7). Die für 7 noch mögliche Azo-Form kann ausgeschlossen werden, da das UV-Spektrum sehr verschieden ist von dem des 5-Benzolazo-4-benzyloxy-2.3-dimethyl-pyrrols (8). Die Hydrochloride von 7 und 8 zeigen hingegen infolge des gleichen chromophoren Systems sehr ähnliche Spektren. Das IR-Spektrum deutet wie bei 2 und 4 auf eine Carbonylgruppe mit stark polarem Anteil.



4) H. Bauer, *Angew. Chem.* **80**, 758 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 734, (1968).

5) H. Hermann und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1715 (1968).

6) M. Klessinger und W. Lüttke, *Tetrahedron [London]* **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

7) W. Lüttke und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **97**, 2342 (1964).

Nach der oxydativen Dimerisierung von **1** zu **6**, bei der die Reaktion so gelenkt wurde, daß gerade zwei Oxydationsäquivalente pro Molekül zur Verfügung standen, sollte auch versucht werden, aus **1** das höher oxydierte 4.5-Dioxo-pyrrolin **11** zu erhalten, ein Desbenzo-Homologes des Isatins. Bis jetzt sind nur zwei in 2-Stellung mit Phenyl bzw. TolyI substituierte rote 4.5-Dioxo-pyrroline<sup>8)</sup> beschrieben. Diese sind jedoch infolge der aromatischen Gruppen am Heterocyclus für die Untersuchung der Elektronenspektren des Grundkörpers ungeeignet.

Das mit salpetriger Säure synthetisierte 4-Oxo-5-oximino-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (**10**) schien ein nützliches Zwischenprodukt bei der Darstellung von **11** zu sein. Da das IR-Spektrum von **10** (scharfe Bande bei 1690/cm, stärkste Bande bei 1585/cm) große Unterschiede gegenüber dem von 2-Oximino-indoxyl (1716 m, 1641 m, 1614 s, 1483/cm<sup>\*)</sup> aufweist, in diesem Bereich jedoch Ähnlichkeiten zeigt mit den Spektren von **2**–**7**, muß bei diesem Pyrrolinon-oxim die zwitterionische Struktur dominieren. Die Oximino-Gruppe ließ sich jedoch auch bei schwacher Erwärmung nicht mit verd. Mineralsäure hydrolytisch abspalten. Bei höherer Temperatur oder mit konzentrierter Säure trat Zersetzung ein. Bei der Synthese von **10** erhält man als Nebenprodukt je nach Versuchsbedingungen die *N*-Nitrosoverbindung **9**. Sie wird zum Hauptprodukt, wenn man die Umsetzung in der Kälte durchführt. **9** läßt sich durch Erhitzen in Wasser oder verd. Essigsäure leicht in **10** umwandeln. Ähnliche Umwandlungen von Nitrosaminen<sup>9,10)</sup>, allerdings mittels UV-Licht und Protonendonatoren oder auf enzymatischem Wege, sind bekannt und werden im Hinblick auf die cancerogene Wirkung von Nitrosaminen diskutiert.

Bei geeigneter Durchführung der Oxydation von **1** mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  erhält man überraschenderweise eine farblose Substanz des gewünschten Molekulargewichtes, die aber schon auf Grund des UV-Spektrums nicht die dem Isatin verwandte Pyrrolverbindung **11** sein konnte. Nach dem NMR-Spektrum liegt 4-Hydroxy-5-oxo-3-methyl-2-methylen- $\Delta^3$ -pyrrolin (**12**) vor, ein Hydroxy-Homologes der erst kürzlich publizierten 5-Oxo-2-methylen- $\Delta^3$ -pyrroline<sup>11)</sup>. Gegen verd. Säure und verd. Alkali ist **12** instabil. Es liefert ein rotes 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, mit  $FeCl_3$  erfolgt Grünfärbung.

In 5-Stellung einfach substituierte 4-Oxo- $\Delta^2$ -pyrroline werden gleichfalls leicht oxydiert. Hierbei gelangt man aber zu den durch die Substituenten stabilisierten 5-Hydroxy-Verbindungen. Aus 4-Oxo-2.3-dimethyl-5-benzyl- $\Delta^2$ -pyrrolin<sup>12)</sup> entsteht so 5-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-5-benzyl- $\Delta^2$ -pyrrolin, aus 4-Oxo-2.5-dimethyl-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrrolin<sup>13)</sup> ebenfalls das entsprechende 5-Hydroxy-pyrrolin<sup>13)</sup>.

\*) D. G. O'Sullivan und P. W. Sadler, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 876. Nach eigener Messung in KBr: 1730, 1655, 1605, 1480/cm.

8) O. Mumm und H. Hornhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1930 (1937); O. Mumm und G. Münchmeyer, ebenda **43**, 3345 (1910).

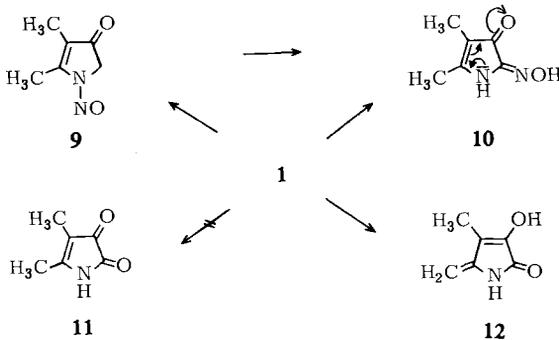
9) M. Burgess und J. M. Lavanish, Tetrahedron Letters [London] **20**, 1221 (1964); Yuan-Lang Chow, ebenda **34**, 2333 (1964).

10) O. Neunhöffer, G. Wilhelm und G. Lehmann, Z. Naturforsch. **25b**, 302 (1970).

11) H. Plieninger und U. Lerch, Liebigs Ann. Chem. **698**, 191 (1966); R. Scheffold und P. Dubs, Helv. chim. Acta **50**, (3) 798 (1967).

12) Siehe l. c.<sup>1)</sup>, Seite 13.

13) J. Davoll, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3802.



Mein Dank gilt Herrn Dr. *W. Otting* für die Messung und Diskussion der IR- und Massenspektren. Herrn *A. Nothelfer* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau *R. Altmann* für fleißige Mitarbeit. Herrn Prof. *W. Lüttke* sei für einen Literaturhinweis gedankt.

### Beschreibung der Versuche

Für die Angabe der Apparate zur Messung der Schmelzpunkte, Elektronen-, IR-, NMR- und Massenspektren siehe l. c.<sup>1)</sup>, Seite 10.

*4-Oxo-2,3-dimethyl-5-[4-nitro-benzyliden]-Δ²-pyrroline* (3): Bei kurzem Erhitzen einer Lösung von 0.2 g (1.8 mMol) **1** und 0.3 g (1.97 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 15 ccm Methanol fällt **3** analysenrein in roten Nadeln, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen werden. Ausb. 0.35 g (57%), Schmp. 295° (Zers.).

IR (KBr): 3300, 2920, 1680, 1595 (Sch.), 1580, 1510/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 245 mμ (lg ε 3.89), 324 (4.34), 456 (3.90).

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 8.36 (CH<sub>3</sub>); 7.78 (CH<sub>3</sub>); 3.45 (Methin-H); 2.12 (d, J<sub>AB</sub> = 9 Hz, 2 aromat. H); 1.76 (d, J<sub>AB</sub> = 9 Hz, 2 aromat. H); 0.55 (NH).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (244.2) Ber. C 63.92 H 4.95 N 11.47 Gef. C 63.69 H 5.14 N 11.34

*4-Oxo-2,3-dimethyl-5-[4-dimethylamino-benzyliden]-Δ²-pyrroline* (4): 0.1 g (0.9 mMol) **1** und 0.2 g (1.34 mMol) *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 5 ccm Methanol werden 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen orangefarbene Kristalle. Ausb. 0.93 g (43%), aus Äthanol orangefarbene Prismen vom Schmp. 240–241°.

IR (KBr): 3160, 3120, 2910, 2850, 2800, 1650, 1590, 1530/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 266 mμ (lg ε 3.99), 407 (4.36), 454 (4.32); in CH<sub>3</sub>OH/HCl: λ<sub>max</sub> 292 mμ (lg ε 3.90), 310 (3.78, Sch.), 325 (3.64, Sch.), 500 (4.66).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (242.3) Ber. C 74.35 H 7.49 N 11.56 Gef. C 74.48 H 7.56 N 11.65

*1,2-Bis-[4-oxo-2,3-dimethyl-Δ²-pyrrolynylidene-(5)]-äthan* (5): Eine Lösung von 0.2 g (1.8 mMol) **1** und 0.1 g (0.48 mMol) *trimerem Glyoxal-hydrat* in 10 ccm Wasser und 3 Tropfen 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt man kurz bis zum Sieden. Dabei fallen aus der rotbraun werdenden Lösung feine bronzeglänzende Würfel, die abfiltriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und bei 120° i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 50 mg (23%), kein Schmp. bis 330°.

IR (KBr): 3210, 3120, 2920, 2850, 2800, 1645, 1555/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 293 mμ (lg ε 4.02), 355 (4.25), 512 (4.10).

Massenspektrum: Molekül-Ion *m/e* 244.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 N 11.47 Gef. C 68.44 H 6.75 N 11.46

**4-Oxo-5-phenylhydrazone-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (7):** Eine Lösung von 0.5 g (4.5 mMol) **1** in 20 ccm Methanol und 10 ccm Wasser wird unter intensivem Rühren mit 0.63 g (4.5 mMol) festem *Benzoldiazoniumchlorid* versetzt. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.6 g (62%), Schmp. 245° (Zers.), aus Methanol orangefarbene Blättchen vom Schmp. 250° (Zers.), ab 210° Farbwechsel nach Blutrot.

IR (KBr): 3120, 2910, 2860, 1620, 1595, 1565, 1540, 1515/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  255 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.97), 388 (4.16), 444 (4.06); in CH<sub>3</sub>OH/HCl:  $\lambda_{\max}$  257 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.91), 263 (3.93), 423 (4.43).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (215.3) Ber. C 66.95 H 6.09 N 19.52 Gef. C 66.81 H 5.72 N 19.72

**5-Benzolazo-4-benzyloxy-2.3-dimethyl-pyrrol (8):** Eine Lösung von 2.5 g (1.02 mMol) **3-Benzoyloxy-4.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2)**<sup>1)</sup> in 125 ccm Methanol und 25 ccm Wasser wird unter Rühren mit 1.5 g (1.07 mMol) festem *Benzoldiazoniumchlorid* versetzt. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung fällt das orangefarbene *Hydrochlorid von 8*, das abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 2.5 g (72%), Schmp. 160–170° (Zers.), aus Methanol orangerote Nadeln vom Schmp. 165–173° (Zers.). Beilsteinprobe positiv.

IR (KBr): 2860 (br.), 2760 (br.), 1625, 1590, 1570, 1530/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  257 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.79), 263 (3.81), 430 (4.35).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (341.8) Ber. C 66.80 H 5.90 N 12.30 Gef. C 66.77 H 5.71 N 11.93

Die *freie Base 8* erhält man durch Behandeln einer Suspension von 2.4 g Hydrochlorid mit verd. *Ammoniak*. Ausb. 1.7 g (80%), aus Methanol/2*n* NH<sub>3</sub> gelbe Prismen vom Schmp. 89–92°.

IR (KBr): 3150, 3060, 3030, 2920, 2850, 1575, 1515/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  250 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.82), 397 (4.42), 414 (4.40, Sch.); in Methanol/HCl:  $\lambda_{\max}$  257 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.82), 263 (3.86), 431 (4.44).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (305.4) Ber. C 74.73 H 6.27 N 13.76 Gef. C 74.65 H 6.08 N 13.73

**1-Nitroso-4-oxo-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (9):** Zu 0.6 g (5.4 mMol) **1** in 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 0.5 g (7.25 mMol) *Natriumnitrit* in 3 ccm Wasser. Sofort fällt ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, auf Ton gepreßt und in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen wird. Von Ungelöstem (~50 mg) wird abfiltriert, die CHCl<sub>3</sub>-Lösung eingengt und der gelbliche Rückstand (0.44 g, 73%) aus Cyclohexan umkristallisiert zu farblosen Nadeln vom Schmp. 70–71°.

IR (KBr): 2970, 2930, 1700, 1630/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  301 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.80).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.10 (CH<sub>3</sub>); 7.27 (CH<sub>3</sub>); 5.91 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.35 H 5.71 N 20.01

#### 4-Oxo-5-oximino-2.3-dimethyl- $\Delta^2$ -pyrrolin (10)

a) In eine heiße Lösung von 1.35 g (12.16 mMol) **1** und 0.85 g (12.33 mMol) *Natriumnitrit* tropft man unter Rühren 6 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Abkühlen fällt ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wird. Ausb. 1.1 g (65%), aus Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 163° (Zers.), ab 140° Sublimation.

IR (KBr): 3240, 3160, 2920, 2860, 2820, 2780, 2730, 1690, 1630, 1585/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  270 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  3.89), 408 (3.59).

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau$  8.44 (CH<sub>3</sub>); 7.87 (CH<sub>3</sub>); 0.43 (NH); -1.63 (OH).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.28 H 5.95 N 19.96

b) Eine wäßrige Lösung von **9** wird zum Sieden erhitzt. Nach 5 bis 10 Min. färbt sich die Lösung gelb. Beim Abkühlen kristallisieren gelbe Nadeln, nach Zersetzungspunkt, IR- und UV-Spektrum identisch mit nach a) hergestellter Substanz.

*4-Hydroxy-5-oxo-3-methyl-2-methylen- $\Delta^3$ -pyrrolin* (**12**): Zu 10.8 g (32.8 mMol)  $K_3[Fe(CN)_6]$  in 35 ccm Wasser tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.9 g (8.1 mMol) **1** in 20 ccm Wasser. Die Lösung wird allmählich rotgelb und sauer. Man neutralisiert mit festem  $NaHCO_3$ . Nach 30 Min. wird mit 1/  $CHCl_3$  in Portionen von 50 ccm ausgeschüttelt. Der orangefelbe Auszug, filtergetrocknet und i. Vak. bei 40° eingedampft, hinterläßt ein rotgelbes Öl, das im Exsikkator fest wird. Ausb. 0.5 g (49%). Nach Waschen mit wenig  $CHCl_3$  wird bei 105°/ 0.3 Torr sublimiert zu gelblichen Kristallen vom Schmp. 148–151° (Zers.), aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 154° (Zers.).

IR (KBr): 3240, 3110 Sch., 3010 Sch., 2920, 2860, 1680, 1665, 1640/cm.

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  260 m $\mu$  ( $lg \epsilon$  4.23, Sch.), 268 (4.26), 278 (4.12, Sch.).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  8.18 ( $CH_3$ ); 5.42 ( $CH_2$ ); 0.33 (NH bzw. OH); 0.20 (OH bzw. NH).

Massenspektrum: Molekül-Ion  $m/e$  125.

$C_6H_7NO_2$  (125.1) Ber. C 57.69 H 5.64 N 11.20 Gef. C 57.83 H 5.66 N 11.53

Gef. 1.55% aktiver Wasserstoff (Zerewitinow), ber. für 2 aktive Wasserstoffatome 1.60%.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in verd.  $HClO_4$  entsteht ein roter Niederschlag, aus Methanol rote Blättchen vom Schmp. 300° (Zers.), Sublimation ab 230° als Nadeln.

$C_{12}H_{11}N_5O_5$  (305.3) Ber. C 47.21 H 3.63 N 22.95 Gef. C 47.47 H 3.90 N 22.94

*4-Oxo-2,3-dimethyl-5-benzyl- $\Delta^2$ -pyrrolin*: Die bei der Darstellung von *3-Benzyl-oxo-4,5-dimethyl-pyrrolcarbonsäure-(2)-äthylester*<sup>1)</sup> aus der alkalisch-wäßrigen Lösung ausfallenden farblosen Blättchen werden abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Schmp.: Bei 100° Kristallumwandlung, Erweichen und Wiederfestwerden der Schmelze bis 170°, Zers. bei 270°.

IR (KBr): 3210, 3070, 3020, 2910, 2850, 1630 Sch., 1620, 1545, 1520 Sch., 1505/cm.

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  322 m $\mu$  ( $lg \epsilon$  3.95).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.34 (s,  $CH_3$ ); 7.92 (s,  $CH_3$ ); 7.47 (q,  $H_X$  von  $CH_2$ ); 6.72 (q,  $H_M$  von  $CH_2$ ); 6.22 (schwach aufgelöstes Oktett,  $H_A$  von tert. CH); 4.48 (schwach aufgelöstes Dublett, NH); 2.74 (aromat. H). Kopplungskonstanten:  $J_{A,NH} = 1.3$  Hz,  $J_{A,M} = 3.6$ ,  $J_{A,X} = 10.8$ ,  $J_{M,X} = 14.1$ .

Massenspektrum: Molekül-Ion  $m/e$  201.

$C_{13}H_{15}NO$  (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.68 H 7.53 N 6.99

*5-Hydroxy-4-oxo-2,3-dimethyl-5-benzyl- $\Delta^2$ -pyrrolin*: 0.65 g *4-Oxo-2,3-dimethyl-5-benzyl- $\Delta^2$ -pyrrolin* werden in Benzol 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen aus der gelblichen Lösung 0.2 g farblose Kristalle. Umkristallisation aus Essigester ergibt farblose Nadeln. Schmp.: Bei 160° Kristallumwandlung, Erweichen und Wiederfestwerden der Schmelze, Zers. bei 187°.

IR (KBr): 3200, 3060, 3020, 2940, 2910, 2850, 1620, 1540/cm.

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  341 m $\mu$  ( $lg \epsilon$  3.84).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  8.66 ( $CH_3$ ); 8.16 ( $CH_3$ ); 7.20 ( $CH_2$ ); 4.00 (OH, tauscht mit  $D_2O$  sofort aus); 2.84 (aromat. H); 2.41 (NH, tauscht mit  $D_2O$  allmählich aus).

Massenspektrum: Molekül-Ion  $m/e$  217.

$C_{13}H_{15}NO_2$  (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.54 H 6.73 N 6.34