

Umsetzungen mit Monohydrazonen von Dicarbonylverbindungen, IV¹⁾

Neue Synthesen von Pyrrolen und Pyrrolinen

Theodor Severin* und Hans Poehlmann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
Sophienstr. 10, D-8000 München 2

Eingegangen am 7. Mai 1976

Methylenaktive Ketone und Aldehyde lassen sich mit Monohydrazonen des Glyoxals zu Hydrazoneoethyliden-Derivaten umsetzen ($1 + 2 \rightarrow 3$). Durch Reduktion dieser Produkte sind Pyrrole, Pyrrolone, Pyrrolidine sowie *N*-Aminopyrrole darstellbar.

Reactions with Monohydrazones of Dicarbonyl Compounds, IV¹⁾

New Syntheses of Pyrroles and Pyrrolines

Ketones and aldehydes with an active methylene group condense easily with monohydrazones of glyoxal ($1 + 2 \rightarrow 3$). The hydrazoneoethylidene derivatives thus obtained can be reduced to give pyrroles, pyrrolones, pyrrolidines, or *N*-aminopyrroles.

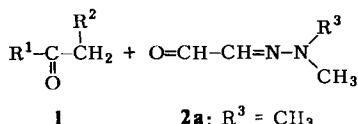
Ketone, die eine α -ständige Methylengruppe enthalten, lassen sich mit Monohydrazonen des Glyoxals zu Hydrazoneoethyliden-Derivaten (analog 3) umsetzen²⁾. An einigen Beispielen haben wir bereits früher gezeigt, daß aus Verbindungen des Typs 3 durch Erhitzen mit Natriumdithionit oder Zink/Ammoniak die entsprechenden Pyrrole darstellbar sind²⁾. Die Ausbeuten blieben hierbei jedoch unbefriedigend. Im folgenden beschreiben wir ergiebigere Wege zur Synthese von Pyrrolen, Pyrrolinen und Pyrrolidinen.

Eingehender haben wir die Monohydrzone 3a–i von 1,4-Ketoaldehyden untersucht. Im Gegensatz zum früher angegebenen Verfahren, bei dem das Phenylhydrazon und das Methylphenylhydrazon des Glyoxals verwendet wurden, haben wir bei Pyrrolsynthesen bevorzugt das Dimethylhydrazon eingesetzt. Dieses Reagenz hat den Vorteil, daß bei einer reduktiven Spaltung der N–N-Bindung als eine Komponente nur das leicht flüchtige Dimethylamin gebildet wird.

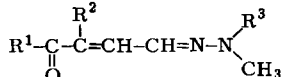
Die Hydrazoneoethyliden-Derivate 3a–i lassen sich aus den Ketonen 1 durch Kondensation mit 2a bzw. b in Gegenwart von Alkoholat meist mit Ausbeuten von 80–95% gewinnen. Schlechter sind die Ergebnisse bei Phenylacetaldehyd (67%) und Cyclohexanon, in letzterem Fall deswegen, weil neben 3b auch ein Bis(hydrazoneoethyliden)-Derivat gebildet wird.

¹⁾ III. Mitteil.: Th. Severin und H. Lerche, Chem. Ber. 109, 1171 (1976).

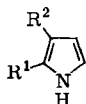
²⁾ Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. 108, 1756 (1975).



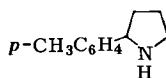
2a: R³ = CH₃
 b: R³ = C₆H₅



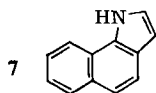
4e - i



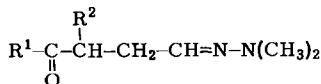
5c, e, f, i



6e



7



8a, b

	R ¹	R ²	R ³
a	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
b		-[CH ₂] ₄ -	CH ₃
c	H	C ₆ H ₅	CH ₃
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅
e	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃
f	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃
g			CH ₃
h	3-Pyridyl	H	C ₆ H ₅
i	C ₆ H ₅	OCH ₃	CH ₃

Durch katalytische Hydrierung der Verbindungen 3 über Raney-Nickel erhält man die Pyrroline 4. Die Ausbeuten sind sehr hoch (über 80%), wenn man die Reaktion rechtzeitig unterbricht. Bei länger anhaltender Hydrierung werden Pyrrolidine 6 zu Hauptprodukten, wie am Beispiel 6e gezeigt wird. In den Hydrazoneethyliden-Derivaten des 3-Pentanons (3a) und Cyclohexanons (3b), d. h. den rein aliphatischen Verbindungen, wird dagegen unter den gleichen Reduktionsbedingungen nur die C=C-Doppelbindung angegriffen, und man erhält die Monohydrazone der entsprechenden gesättigten 1,4-Ketoaldehyde (8a, b).

Kein einheitliches Produkt konnte bisher aus 3c durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel dargestellt werden. Dies ist verständlich, da in 2-Stellung unsubstituierte Pyrroline leicht weiterreagieren. Nach Angaben der Literatur lassen sich Pyrrole aus Pyrrolinen durch katalytische Dehydrierung oder durch Oxidation mit Dichlordicyanquinon darstellen³⁾. Durch Kochen der Pyrroline 4e und f in Xylol über Palladium auf Kohle konnten wir die Pyrrole 5e und f weitgehend frei von Nebenprodukten gewinnen. Im Falle von 4g wird gleichzeitig der Tetralin-Ring zum Naphthalin dehydriert (7). Im Vergleich dazu ergibt die direkte Umsetzung von 3e mit Natriumdithionit das Pyrrol

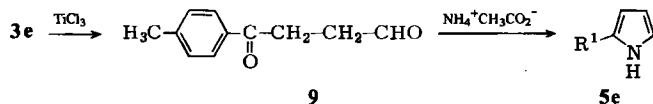
³⁾ A. Gossauer, Organische Chemie in Einzeldarstellungen, die Chemie der Pyrrole, Bd. 15, S. 247, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.

5e nur in einer Ausbeute von 21%. 3-Phenylpyrrol ist so allerdings auf einfache Weise darstellbar.

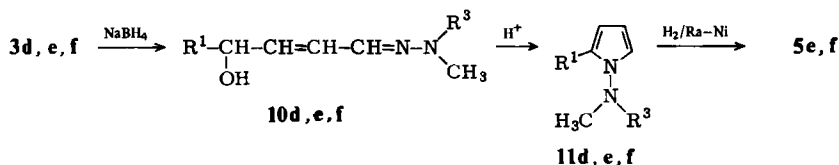
Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten interessieren uns besonders 3-Hydroxy- und 3-Alkoxyppyrole. Synthesen für verschieden substituierte 3-Hydroxypyrrrol-(4 oder 5)-carbonester wurden bereits beschrieben⁴⁾. Verseifung dieser Verbindungen und anschließende Decarboxylierung konnte jedoch oft nur unter großen Verlusten ausgeführt werden oder mißlang völlig⁵⁾. Aus dem Hydrazonoethyliden-Derivat **3i** des ω -Methoxyacetophenons ist sowohl das Methoxypyrrrolin **4i** als auch das Methoxypyrrrol **5i** in befriedigender Ausbeute zugänglich.

Über die Anwendung dieser Methode zur Darstellung von Zucker-Alkylamin-Reaktionsprodukten werden wir gesondert berichten.

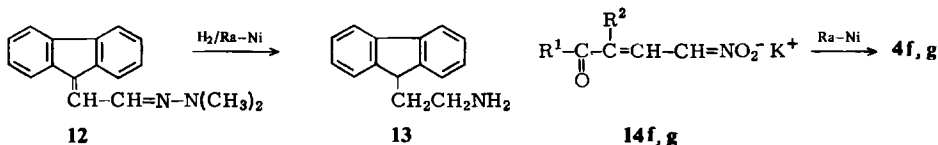
Eine besonders einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Pyrrolen ist die Paal-Knorr'sche Synthese, bei der 1,4-Dicarbonylverbindungen mit Ammoniak oder primären Aminen bzw. deren Salzen umgesetzt werden. Wie wir bereits früher gezeigt haben, lassen sich aus Verbindungen des Typs **3** durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid gesättigte 1,4-Ketoaldehyde darstellen²⁾. Eine Überprüfung der Reaktion am Beispiel **3e** ergab, daß mit Titan(III)-chlorid bessere Ausbeuten an **9** erhalten werden. Dieses Reagenz wurde kürzlich zur Hydrazonspaltung vorgeschlagen⁶⁾.



In den Monohydrazonen **3** wird durch Natriumborhydrid nur die Carbonylfunktion angegriffen²⁾. Die so gebildeten Alkohole **10** gehen bei Einwirkung von Säuren oder beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in *N*-Aminopyrrole **11** über. Durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel erhält man die Pyrrole **5**.



Alle drei Reaktionsschritte verlaufen mit sehr hoher Ausbeute, so daß eine Pyrrol-Synthese auf diesem Weg von Vorteil sein kann.



⁴⁾ Lit. ³⁾, S. 346.

⁵⁾ E. Benary und B. Silbermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1363 (1913).

⁶⁾ J. E. McMurry und M. Silvestri, J. Org. Chem. **40**, 1502 (1975).

Zum Vergleich sei die Reaktion einer Hydrazoneethyliden-Verbindung angeführt, bei der eine Cyclisierung zum Pyrrol nicht eintreten kann. So ergibt z. B. Fluoren bei der Kondensation mit **2a** das Produkt **12**, aus dem durch katalytische Hydrierung über Raney-Nickel das Ethylamin-Derivat **13** erhalten wird.

Die geschilderte Reaktionsfolge ist danach auch zur Einführung der Ethylamin-Gruppe geeignet.

Die Umsetzung methylenaktiver Carbonylverbindungen mit Monohydrzonen des Glyoxals zu Hydrazoneethyliden-Derivaten gleicht in mancher Hinsicht der Reaktion CH-acider Verbindungen mit 1-Dimethylamino-2-nitroethylen zu *aci*-Nitroethyliden-Derivaten⁷⁾. In beiden Fällen werden zwei Methingruppen und eine endständige Stickstofffunktion eingeführt. Wir haben daher zum Vergleich die aus 4-Methoxyacetophenon bzw. 1-Tetralon dargestellten *aci*-Nitroethyliden-Derivate **14f** und **g**⁷⁾ als Salze einer katalytischen Hydrierung über Raney-Nickel unterworfen. In beiden Fällen wurden die entsprechenden Pyrroline **4f** und **g** in hoher Ausbeute erhalten. Die früher beschriebene Reduktion mit Dithionit führt in mäßigen Ausbeuten zu den betreffenden Pyrrolen⁷⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian-T 60 (innerer Standard Tetramethylsilan). — Massenspektren: Varian CH7 bei 70 eV und 160°C Ionenquellentemperatur. — Al₂O₃, Woelm Akt.-St. III (zur Trockensäulen chromatographie). Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 F₂₅₄-Fertigfolien Merck, Laufmittel Benzol/Essigsäure-ethylester (3 : 1).

Glyoxal-mono(dimethylhydrazon) (**2a**): Zur Lösung von 0.50 mol Glyoxal in 300 ml Wasser gibt man unter Rühren tropfenweise 0.45 mol *N,N*-Dimethylhydrazin, rührt 30 min bei Raumtemp. und extrahiert mehrfach mit Methylchlorid. Die organische Phase wird über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Farbloses Öl, Sdp. 90°C/16 Torr, Ausb. 67%. — IR (Film auf NaCl): 1665 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.30 [s, N(CH₃)₂], 6.70 (d, *J* = 7.0 Hz, CH), 9.40 ppm (d, *J* = 7.0 Hz, CHO).

C₄H₈N₂O (100.1) Ber. C 47.99 H 8.05 N 27.98 Gef. C 47.72 H 7.85 N 27.89

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hydrazoneethyliden-Verbindungen 3: Je 1 mmol des betreffenden Ketons (bzw. Phenylacetaldehyd) und **2a** oder **b**, in 10 ml Ethanol gelöst, läßt man unter Zusatz einer Lösung von 40 mg Kalium in 2 ml Ethanol reagieren (Reaktionszeiten und -temperaturen s. unten). Man versetzt die Lösung mit Wasser und extrahiert mit Methylchlorid. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft.

6-Dimethylhydrazono-4-methyl-4-hexen-3-on (**3a**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird eine Lösung von 1.0 mmol **2a** in 500 mg 3-Pentanon mit einer Lösung von 20 mg Kalium in 1 ml Ethanol versetzt. Man läßt 3 h bei Raumtemp. stehen. Gelbes Öl, Sdp. 70°C/0.1 Torr, Ausb. 81%. — IR (Film auf NaCl): 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.10 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.85 (s, CH₃), 1.70 (q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 3.10 [s, N(CH₃)₂], 7.05 ppm (s, 2CH).

C₉H₁₆N₂O (168.2) Ber. C 64.25 H 9.59 N 16.65

Gef. C 63.96 H 9.31 N 16.77 Mol.-Masse 168 (MS)

2-[(Dimethylhydrazono)ethyliden]cyclohexanon (**3b**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift werden 5.0 ml Cyclohexanon mit einer Lösung von 50 mg Kalium in 5 ml Ethanol ver-

⁷⁾ Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. **98**, 3847 (1965).

setzt. Man tropft unter Rühren und Eiskühlung 3.0 mmol **2a** zu und läßt 15 min bei 0°C stehen. Aus Methanol gelbe Kristalle, Schmp. 71°C, Ausb. 42%. – IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.65–2.00 (m, 2CH₂), 2.30–2.80 (m, 2CH₂), 3.10 [s, N(CH₃)₂], 6.90 und 7.35 ppm (2d, J = 10 Hz, 2CH).

C₁₀H₁₆N₂O (180.3) Ber. C 66.63 H 8.95 N 15.54

Gef. C 66.67 H 8.74 N 15.67 Mol.-Masse 180 (MS)

4-Dimethylhydrazono-2-phenyl-2-butenal (3e): Es wird 4 Tage bei Raumtemp. stehengelassen; aus Methanol gelbe Kristalle, Schmp. 71°C, Ausb. 67%. – IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.05 [s, N(CH₃)₂], 7.00–7.55 (m, 2CH, C₆H₅), 9.55 ppm (s, CHO).

C₁₂H₁₄N₂O (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85

Gef. C 71.28 H 6.84 N 13.90 Mol.-Masse 202 (MS)

4-Methylphenylhydrazono-1-(4-tolyl)-2-buten-1-on (3d): 30 min bei Raumtemp. stehenlassen; aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 174°C, Ausb. 95%. – IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 2.43 (s, CH₃), 3.53 (s, NCH₃), 7.27–8.12 ppm (m, 3CH, C₆H₄, C₆H₅).

C₁₈H₁₈N₂O (278.4) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.06 Gef. C 77.68 H 6.24 N 9.92

4-Dimethylhydrazono-1-(4-tolyl)-2-buten-1-on (3e): 15 min auf 60°C erhitzen; aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 103°C, Ausb. 94%. – IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 2.45 (s, CH₃), 3.15 [s, N(CH₃)₂], 7.00–8.10 ppm (m, 3CH, C₆H₄).

C₁₃H₁₆N₂O (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.10 H 7.28 N 12.91

4-Dimethylhydrazono-1-(4-methoxyphenyl)-2-buten-1-on (3f): 15 min auf 60°C erhitzen; aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 106°C, Ausb. 86%. – IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15 [s, N(CH₃)₂], 3.90 (s, OCH₃), 6.80–8.15 ppm (m, 3CH, C₆H₄).

C₁₃H₁₆N₂O₂ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.11 H 6.67 N 12.32

2-[(Dimethylhydrazono)ethyliden]-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (3g): 15 min auf 40°C erwärmen; aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 102°C, Ausb. 91%. – IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s, 2CH₂), 3.10 [s, N(CH₃)₂], 7.00–8.20 ppm (m, 2CH, C₆H₄).

C₁₄H₁₆N₂O (228.3) Ber. C 73.65 H 7.06 N 12.27

Gef. C 73.67 H 6.81 N 12.28 Mol.-Masse 228 (MS)

4-Methylphenylhydrazono-1-(3-pyridyl)-2-buten-1-on (3h): 5 min bei Raumtemp. stehenlassen; aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 146°C, Ausb. 82%. – IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 (s, CH₃), 6.90–8.30 ppm (m, 3CH, C₅H₄N, C₆H₅).

C₁₆H₁₅N₃O (265.3) Ber. C 72.43 H 5.70 N 15.84 Gef. C 72.35 H 5.55 N 16.04

4-Dimethylhydrazono-2-methoxy-1-phenyl-2-buten-1-on (3i): 20 min unter Rückfluß erhitzen; gelbes Öl, Sdp. 140°C/0.2 Torr, Ausb. 83%. – IR (Film auf NaCl): 1640 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10 [s, N(CH₃)₂], 3.90 (s, OCH₃), 6.55 und 7.30 (2d, J = 10.0 Hz, 2CH), 7.40 bis 7.90 ppm (m, C₆H₅).

C₁₃H₁₆N₂O₂ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06

Gef. C 66.92 H 6.68 N 12.16 Mol.-Masse 232 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Hydrierung von 3a–i und 12 über Raney-Nickel⁸⁾: 1.0 mmol der zu hydrierenden Verbindung wird in 10 ml Methanol gelöst oder suspendiert und

⁸⁾ Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, S. 719, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

nach Zusatz von 200 mg Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch kontrolliert. Reaktionszeiten s. unten. Man filtriert das Nickel ab und dampft die Lösung i. Vak. ein.

2-(4-Tolyl)-1-pyrrolin (4e): Reduktionszeit 3 h; nach Sublimation bei 80°C/0.1 Torr farblose Kristalle, Schmp. 63°C (Lit.⁹⁾ 65°C), Ausb. 81% aus 3e. — IR (KBr): 1620 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75–2.25 (m, CH₂), 2.40 (s, CH₃), 2.70–3.10 (m, CH₂), 3.80–4.25 (m, CH₂), 7.25 und 7.75 ppm (2d, J = 8.0 Hz, C₆H₄). — Mol.-Masse 159 (MS).

2-(4-Methoxyphenyl)-1-pyrrolin (4f): Reduktionszeit 3 h; nach Sublimation bei 110°C/0.1 Torr farblose Kristalle, Schmp. 74°C (Lit.¹⁰⁾ 77°C), Ausb. 83%. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.30 (m, CH₂), 2.75–3.20 (m, CH₂), 3.80 (s, OCH₃), 3.85–4.25 (m, CH₂), 6.95 und 7.80 ppm (2d, J = 9.0 Hz, C₆H₄).

3,3a,4,5-Tetrahydro-2H-benz[*g*]indol (4g): Reduktionszeit 3 h; farbloses Öl, Sdp. 105°C/0.2 Torr, Ausb. 78%. — IR (Film auf NaCl): 1625 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–3.10 (m, CH, 3CH₂), 3.90–4.30 (m, CH₂), 7.10–8.20 ppm (m, C₆H₄). — Mol.-Masse 171 (MS).

Pikrat: Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 175°C.

C₁₈H₁₆N₄O₇ (400.3) Ber. C 54.00 H 4.03 N 13.99 Gef. C 53.75 H 3.92 N 13.90

2-(3-Pyridyl)-1-pyrrolin (4h): Reduktionszeit 1 h; nach Sublimation bei 80°C/0.05 Torr farblose Kristalle, Schmp. 42°C (Lit.¹¹⁾ 44°C), Ausb. 87%. — IR (KBr): 1620 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.45 (m, CH₂), 2.85–3.30 (m, CH₂), 4.00–4.35 (m, CH₂), 7.20–7.60 (m, CH), 8.25–8.35 (m, CH), 8.75 (dd, J = 2.0 und 5.0 Hz, CH), 9.10 ppm (d, J = 2.0 Hz, CH). — Mol.-Masse 146 (MS).

3-Methoxy-2-phenyl-1-pyrrolin (4i): Reduktionszeit 4 h; farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.05 Torr, Ausb. 70%. — IR (Film auf NaCl): 1610 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.40 (m, CH₂), 3.35 (s, OCH₃), 3.90–4.30 (m, CH₂), 4.85–5.15 (m, CH), 7.30–8.15 ppm (m, C₆H₅).

C₁₁H₁₃NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99

Gef. C 75.62 H 7.25 N 8.25 Mol.-Masse 175 (MS)

2-(4-Tolyl)pyrrolidin (6e): Reduktionszeit 48 h; farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr, Ausb. 87%. — IR (Film auf NaCl): 3300 cm⁻¹ (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70–2.00 (m, 2CH₂, NH), 2.30 (s, CH₃), 3.05 (t, J = 6.0 Hz, CH₂), 4.10 (t, J = 6.0 Hz, CH), 7.15–7.35 ppm (m, C₆H₄). — Mol.-Masse 161 (MS).

Pikrat: Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 174°C (Lit.⁹⁾ 172°C).

6-Dimethylhydrazono-4-methyl-3-hexanon (8a): Reduktionszeit 3 h; farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.2 Torr, Ausb. 76%. — IR (Film auf NaCl): 1705 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.90 bis 1.30 (m, CH₂, 2CH₃), 1.95–2.85 (m, CH, CH₂), 2.65 [s, N(CH₃)₂], 6.50 ppm (t, J = 5.0 Hz, CH).

C₉H₁₈N₂O (170.3) Ber. C 63.49 H 10.66 N 16.45

Gef. C 63.42 H 10.35 N 16.58 Mol.-Masse 170 (MS)

2-[2-(Dimethylhydrazono)ethyl]cyclohexanon (8b): Reduktionszeit 3 h; farbloses Öl, Sdp. 80°C/0.05 Torr, Ausb. 82%. — IR (Film auf NaCl): 1710 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.00–3.30 (m, CH₂, C₅H₉), 2.70 [s, N(CH₃)₂], 6.55 ppm (t, J = 5.0 Hz, CH).

C₁₀H₁₈N₂O (182.3) Ber. C 65.90 H 9.95 N 15.37

Gef. C 65.60 H 9.64 N 15.15 Mol.-Masse 182 (MS)

⁹⁾ E. B. Knott, J. Chem. Soc. 1948, 186.

¹⁰⁾ J. H. Burckhalter und J. H. Short, J. Org. Chem. 23, 1281 (1958).

¹¹⁾ E. Späth, A. Wenusch und E. Zajic, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 393 (1936).

Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Dehydrierung der 1-Pyrroline: 1.0 mmol des 1-Pyrrolins wird in 5 ml Xylol gelöst und nach Zusatz von 30 mg Palladium (10%) auf Kohle 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, filtriert das Palladium ab und dampft die Lösung i. Vak. ein.

2-(4-Tolyl)pyrrol (5e): Der Rückstand wird mit Methylenchlorid über Al_2O_3 III filtriert. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 153°C (Lit.¹²⁾ 153°C), Ausb. 91%. — IR (KBr): 3450 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, CH_3), 6.20–6.90 (m, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$), 7.10–7.45 ppm (m, C_6H_4).

2-(4-Methoxyphenyl)pyrrol (5f): Aus Cyclohexanon farblose Kristalle, Schmp. 152°C (Lit.⁷⁾ 154°C), Ausb. 93%. — IR (KBr): 3440 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.45$ (s, OCH_3), 6.20–6.50 (m, C_4H_3), 6.95–7.45 ppm (m, C_6H_4 , NH). — Mol.-Masse 173 (MS).

1H-Benz[g]indol (7): Aus 4g. Aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle, Schmp. 173°C (Lit.¹³⁾ 174°C), Ausb. 92%. — IR (KBr): 3420 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.65$ bis 8.20 ppm (m). — Mol.-Masse 167 (MS).

3-Phenylpyrrol (5c): 1.0 mmol 3e wird in 10 ml Ethanol/Wasser (2:1) suspendiert und mit 1 g Natriumdithionit 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand kristallisiert langsam durch und kann durch Sublimation bei $80^\circ\text{C}/0.05$ Torr gereinigt werden. Farblose Kristalle, Schmp. 41°C (Lit.¹⁴⁾ 40 – 43°C), Ausb. 46%. — IR (KBr): 3410 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.85$ – 7.70 ppm (m). — Mol.-Masse 143 (MS).

5e aus 3e: Wie vorstehend. Aus Cyclohexanon farblose Kristalle, Schmp. 153°C , Ausb. 21%, identisch mit der aus 4e hergestellten Verbindung.

3-Methoxy-2-phenylpyrrol (5i): 1.0 mmol 3i wird in 10 ml Ethanol/Wasser (2:1) gelöst und mit 1 g Natriumdithionit 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, extrahiert mit Ether, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Benzol über Al_2O_3 III filtriert. Farbloses Öl, Sdp. $112^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 48%. — IR (Film auf NaCl): 3420 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (s, OCH_3), 6.10 und 6.65 (2t, $J = 3.0$ Hz, 2CH, 2d nach D_2O -Austausch), 7.10–8.00 ppm (m, C_6H_5 , NH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173.2) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.09

Gef. C 76.24 H 6.31 N 8.26 Mol.-Masse 173 (MS)

ω -Formyl-4-methylpropiofenon (9): Eine Lösung von 1.0 mmol 3e in 10 ml Dioxan wird mit 15 ml 15proz. Titan(III)-chlorid-Lösung und 4 g Ammoniumacetat 30 min unter Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Man läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid über Al_2O_3 III filtriert. Farbloses Öl, Sdp. $130^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 58%. Bei einer Reduktion mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure werden nur 41% isoliert. — IR (Film auf NaCl): $1730, 1690\text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.35$ (s, CH_3), 2.90 und 3.30 (2t, $J = 6.0$ Hz, 2 CH_2), 7.30 und 7.95 (2d, $J = 8.0$ Hz, C_6H_4), 9.85 ppm (s, CHO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.77 H 6.57 Mol.-Masse 176 (MS)

5e aus 9: Eine Lösung von 1.0 mmol 9 in 5 ml Ethanol wird mit 250 mg 25proz. Ammoniaklösung und 250 mg Eisessig 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen,

¹²⁾ A. Pictet, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2796 (1904).

¹³⁾ A. Schlieper, Liebigs Ann. Chem. 239, 235 (1887).

¹⁴⁾ Th. Severin, P. Adhikary, E. Dehmel und J. Schnabel, Chem. Ber. 104, 2856 (1971).

über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 153°C , Ausb. 86%, identisch mit der aus **4e** hergestellten Verbindung.

4-Methylphenylhydrazono-1-(4-tolyl)-2-buten-1-ol (10d): Die Lösung von 1.0 mmol **3d** in 30 ml Ethanol/Wasser (3:2) wird mit 200 mg Natriumborhydrid solange unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung farblos geworden ist. Anschließend engt man auf $\frac{1}{3}$ des Volumens ein und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der gelbe ölige Rückstand kristallisiert langsam durch. Aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle, Schmp. 78°C , Ausb. 93%. – IR (KBr): 3280 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (s, OH, verschwindet nach D_2O -Austausch), 2.35 (s, CH_3), 3.30 (s, NCH_3), 5.33 (d, $J = 6.0$ Hz, CH), 6.05 und 6.65 ppm (2dd, $J = 6.0$ und 16.0 Hz, 2CH), 6.85–7.55 (m, CH, C_6H_4 , C_6H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (280.4) Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99 Gef. C 77.08 H 6.93 N 9.92

4-Dimethylhydrazono-1-(4-tolyl)-2-buten-1-ol (10e): Analog **10d**. Aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle, Schmp. 49°C , Ausb. 90%. – IR (KBr): 3360 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 2.30$ (s, CH_3), 2.80 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.33 (s, OH, verschwindet nach D_2O -Austausch), 5.25 (s, $J = 6.0$ Hz, CH), 5.65–6.43 (m, 2CH), 7.0–7.40 ppm (m, CH, C_6H_4). – Mol.-Masse 218 (MS).

Von der Verbindung wurde keine korrekte Elementaranalyse erhalten, da sie beim Trocknen bereits in das *N*-Aminopyrrol **11e** übergeht.

1-(*N*-Methylanilino)-2-(4-tolyl)pyrrol (11d): Zur Suspension von 1.0 mmol **10d** in 25 ml Toluol gibt man 60 mg *p*-Toluolsulfonsäure und schüttelt solange kräftig, bis alles gelöst ist. Man läßt weitere 60 min bei Raumtemp. stehen, wäscht mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft bei 40°C i. Vak. ein. Der braune ölige Rückstand wird mit Tetrachlorkohlenstoff über Al_2O_3 III filtriert. Aus 70proz. Ethanol farblose Kristalle, Schmp. 69°C , Ausb. 94%. – IR (KBr): $1605, 1505\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.60$ (s, CH_3), 3.25 (s, NCH_3), 6.28–7.50 ppm (m, C_4H_3 , C_6H_4 , C_6H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (262.4) Ber. C 82.41 H 6.91 N 10.68

Gef. C 82.35 H 6.85 N 10.75 Mol.-Masse 262 (MS)

1-Dimethylamino-2-(4-tolyl)pyrrol (11e) wird analog **11d** gewonnen. Aus 70proz. Ethanol farblose Kristalle, Schmp. 80°C , Ausb. 87%. – IR (KBr): $1550, 1510\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, CH_3), 2.80 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.20–6.35 (m, 2CH), 7.10–7.65 ppm (m, CH, C_6H_4).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (200.3) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99 Gef. C 78.21 H 7.82 N 13.71

5e aus 11d und e: Eine Lösung von 1.0 mmol **11d** oder **e** in 10 ml Methanol/Wasser (3:1) wird nach Zusatz von 200 mg Raney-Nickel 48 h bei Raumtemp. hydriert. Man filtriert das Nickel ab, dampft die Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens ein und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 153°C , Ausb. 89% aus **11d** bzw. 92% aus **11e**. Die Substanz ist mit der aus **4e** hergestellten Verbindung identisch.

5f aus 3f über 10f und 11f: Analog **5e**. Die Zwischenprodukte werden nicht gesondert charakterisiert. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 152°C , Ausb. 90%, identisch mit der aus **4f** hergestellten Verbindung.

9-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]fluoren (12): Je 1.0 mmol Fluoren und **2a** in 10 ml Ethanol läßt man unter Zusatz einer Lösung von 40 mg Kalium in 2 ml Ethanol 15 min bei 40°C reagieren, versetzt dann mit Wasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Isopropylalkohol gelbe

Kristalle, Schmp. 120°C, Ausb. 89%. — IR (KBr): 1610 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.20$ [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.25–8.05 ppm (m, 2CH, aromat. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (248.3) Ber. C 82.22 H 6.49 N 11.28

Gef. C 82.26 H 6.30 N 11.43 Mol.-Masse 248 (MS)

Fluoren-9-ethylamin (13): Nach der allgemeinen Vorschrift zur katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel. Reduktionszeit 6 h; farbloses Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr (Lit.¹⁵⁾ 131–135°C), Ausb. 91%. — IR (KBr): 3490 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (s, NH_2 , verschwindet nach D_2O -Austausch), 2.00–2.75 (m, 2 CH_2), 4.05 (t, $J = 6.0$ Hz, CH), 7.25–7.85 ppm (m, aromat. H). — Mol.-Masse 209 (MS).

Hydrochlorid: Farblose Kristalle; Schmp. 230°C (Lit.¹⁵⁾ 233°C).

N-Acetylderivat: Aus 70proz. Methanol farblose Kristalle, Schmp. 135°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57

Gef. C 81.07 H 6.61 N 5.54 Mol.-Masse 251 (MS)

4f aus 14f: Eine Lösung von 1.0 mmol 1-(4-Methoxyphenyl)-4-*aci*-nitro-2-buten-1-on, Kalium-Salz (**14f**) in 10 ml Methanol/Wasser (3:1) wird nach Zusatz von 200 mg Raney-Nickel 2 h bei Raumtemp. hydriert. Man filtriert das Nickel ab, dampft die Lösung auf ein $\frac{1}{4}$ ihres Volumens ein und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Durch Sublimation bei 110°C/0.1 Torr farblose Kristalle, Schmp. 74°C, Ausb. 87%, identisch mit der aus **3f** hergestellten Verbindung.

4g aus 14g: Wie vorstehend aus 2-(2-*aci*-Nitroethyliden)-1-tetralon, Kalium-Salz (**14 g**). Farbloses Öl, Sdp. 105°C/0.2 Torr, Ausb. 82%, identisch mit der aus **3g** hergestellten Verbindung.

¹⁵⁾ *Boehringer, C. F. und Söhne GmbH.*, Brit. Pat. 1129029 (2. Okt. 1968) [C. A. 70, 37664 r (1969)].