

Tabelle 2.

Ion	Rf-Wert	Farbe	
		Tageslicht	UV.
Cu <sup>2+</sup>	0,84	graubraun	dunkelviolet
Hg <sup>2+</sup>	0,7	grau	dunkelviolet
Ag <sup>+</sup>	0,6	schwarzbraun	dunkelviolet

*Genauigkeit:* Der grösste Fehler entsteht naturgemäss beim Auftragen der kleinen Mengen auf das Papier. Bei sorgfältigem Arbeiten mit einer zuverlässigen Mikropipette übersteigt der Fehler 20–30% nicht.

Wir danken Herrn Prof. *H. Erlenmeyer* für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

*R. Albrecht, R. Baumgartner, V. Braschler, A. Jenny* und *S. Schmidt* sind wir für die Mithilfe bei Vorversuchen zu Dank verpflichtet.

## SUMMARY.

The possibilities of the use of violuric acid and quercetine for the identification of small quantities of metals after separation by paper chromatography have been studied. A method for the semi-quantitative determination of copper, silver and mercury is described.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

## 145. Die Tautomerie der $\alpha$ -Amino- und $\alpha$ -Oxy-pyrrole.

### Untersuchungen in der Pyrrolreihe.

6. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **C. A. Grob** und **H. Utzinger**<sup>2)</sup>.

(27. IV. 54.)

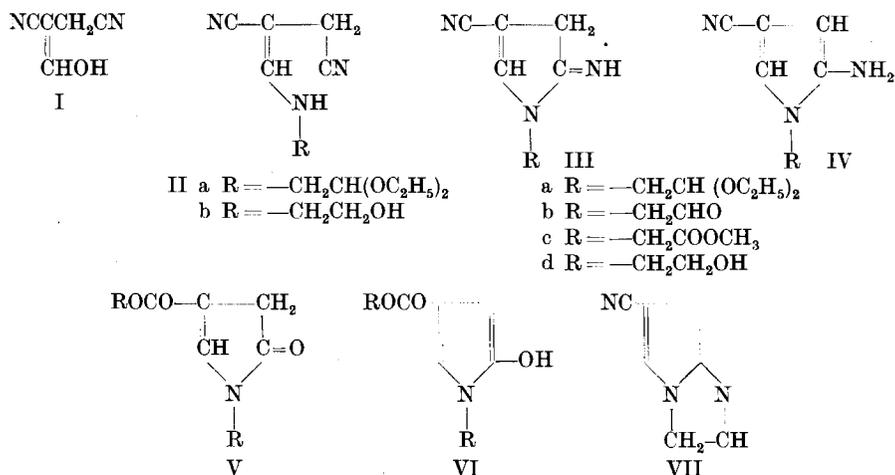
Vor einiger Zeit berichteten wir über ein neues Verfahren zur Synthese von  $\alpha$ -Aminopyrrolen durch alkali-katalysierten Ringschluss von substituierten Aminomethylen-bernsteinsäurenitrilen (II)<sup>3)</sup>. Letztere Verbindungen wurden durch Kondensation von Oxy-methylen-bernsteinsäurenitril (I) und einem primären Amin hergestellt. Für die auf diese Weise leicht erhältlichen Pyrrolbasen wurde die Formulierung als  $\alpha$ -Aminopyrrole IV bevorzugt, obschon die Dihydro- $\alpha$ -iminopyrrol-Form III, über welche die Reaktion zweifellos verläuft, ebenfalls in Betracht gezogen werden muss. Diese Fragestellung ist umso berechtigter, als sich im Falle der analogen, tauto-

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: *C. A. Grob & K. Camenisch*, *Helv.* **36**, 49 (1953).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation *Hans Utzinger*, Basel 1950.

<sup>3)</sup> *C. A. Grob & P. Ankli*, *Helv.* **33**, 274 (1950).

meren Oxyverbindungen V und VI die Formulierung als  $\alpha$ -Pyrrolone V als richtig erwiesen hat<sup>1)</sup>.



Die wenigen Vertreter der in  $\alpha$ -Stellung aminierten Pyrrole, welche bis heute in der Literatur beschrieben sind, werden kommentarlos als echte  $\alpha$ -Aminopyrrole formuliert<sup>2)</sup>, vermutlich in Analogie zu den Aminen der isocyclisch-aromatischen Reihe. Es schien uns nun wünschenswert, die Frage der Tautomerie der  $\alpha$ -Aminopyrrole an Hand von neuem Tatsachenmaterial abzuklären, was in Anbetracht der Labilität dieser Basen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden war.

Für diesen Zweck erwies sich das Diäthylacetal des 2-Amino-4-cyano-1-pyrrolacetaldehyds (IVa) als geeignet, indem es sich im Gegensatz zu den früher hergestellten  $\alpha$ -Aminopyrrolen als freie Base in reiner Form isolieren liess. Wir hofften ferner, ausgehend vom freien Aminoaldehyd IVb durch Ringschluss zur bicyclischen Verbindung VII zu gelangen. Auf diese Versuche wird weiter unten eingegangen werden.

Das gesuchte  $\alpha$ -Aminopyrrol IVa bildete sich glatt aus dem substituierten Aminomethylen-bernsteinsäurenitril IIa durch Ringschluss mittels Natriumäthylats. Die Verbindung IIa wurde wie üblich durch Kondensation von Oxymethylen-bernsteinsäurenitril (I) mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal erhalten. Das freie  $\alpha$ -Aminopyrrol IVa konnte durch Destillation unter vermindertem Druck als weisse Substanz vom Smp. 65–66° in guter Ausbeute erhalten werden. Eine im Vakuum eingeschmolzene Probe war nach ca. 4 Jahren noch unverändert. An der Luft färbt es sich im Laufe einiger Stunden, in Lösung schon nach etwa einer Stunde, rötlich. Es gibt die für

<sup>1)</sup> C. A. Grob & P. Ankli, Helv. **32**, 2010 (1949).

<sup>2)</sup> H. Fischer & H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 110, Leipzig 1934; H. Fischer, H. Guggenmos & A. Schäfer, A. **540**, 30 (1939).

Pyrrolderivate typische Fichtenspanreaktion und mit *Ehrlich's* Reagenz momentan eine intensive Rotfärbung. Ferner verbraucht die Verbindung ziemlich genau die einer primären Aminogruppe entsprechende Menge Natriumnitrit und bildet ein gut kristallisierendes Pikrat sowie ein Acetyl- und ein Benzoyl-Derivat. Diese Ergebnisse sprechen alle zugunsten der  $\alpha$ -Aminopyrrol-Form IVa.

Gegen die Formulierung als Dihydro- $\alpha$ -iminopyrrol III spricht die Tatsache, dass beim Erhitzen der Base mit 2-n. Natronlauge kein Ammoniak abgespalten wird, wie beim Vorliegen eines Amidin-systems erwartet werden müsste<sup>1)</sup>. Nach den Angaben von *H. Fischer & F. Rothweiler*<sup>2)</sup> ist das 2-Amino-3,5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol ebenfalls gegen Erhitzen mit verd. Alkali beständig. Da aber die konstitutiven Voraussetzungen für das Auftreten einer positiven Fichtenspan- resp. *Ehrlich*-Reaktion noch zu wenig bekannt sind, darf auf Grund dieser Befunde allein die Dihydro- $\alpha$ -iminopyrrol-Form III nicht definitiv ausgeschlossen werden.

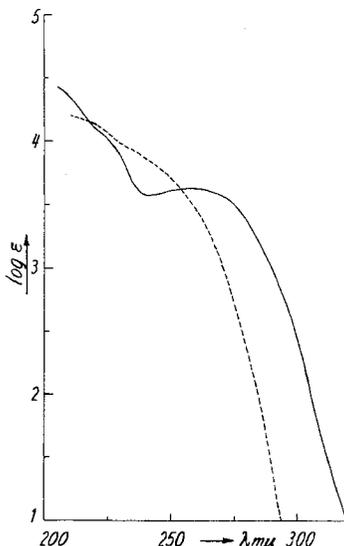


Fig. 1.

UV-Spektren in 96-proz. Äthanol.

— 1-( $\beta$ ,  $\beta$ -Diäthoxyäthyl)-2-amino-4-cyano-pyrrol (IVa).  $\lambda_{\max}$  258  $m\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,63.  
 - - - - N-Acetylderivat von IVa.

Leider kann das UV.-Absorptionsspektrum des Amins (Fig. 1; ausgezogene Kurve) nicht zur Festlegung der Struktur herangezogen werden, weil ein Vergleich mit einer Verbindung gesicherter Struktur fehlt und ein solcher wahrscheinlich auch unbrauchbar wäre. So kann

<sup>1)</sup> Siehe *N. V. Sidgwick*, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Oxford University Press (1937), S. 155; ferner *S. J. Angyal & C. L. Angyal*, *Soc.* **1952**, 1461.

<sup>2)</sup> *B.* **56**, 512 (1923).

beispielsweise das nicht mehr tautomeriefähige N-Dimethylderivat von IVa [ $N(\text{CH}_3)_2$  statt  $\text{NH}_2$ ] nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil von dieser Verbindung infolge der sterischen Hinderung der Resonanz<sup>1)</sup> ohnehin ein anderes Spektrum erwartet werden muss. Dies ist bereits am UV.-Spektrum des N-Acetylderivates von IVa (Fig. 1, gestrichelte Kurve) ersichtlich, welches den dämpfenden Einfluss der Hinderung der Coplanarität auf die Lichtabsorption zeigt.

Einen eindeutigeren Entscheid zugunsten der  $\alpha$ -Aminopyrrol-Form IVa lieferte das IR.-Spektrum (Fig. 2) der Pyrrolbase sowie dessen N-Acetylderivates in Nujol (Fig. 3)<sup>2)</sup>.

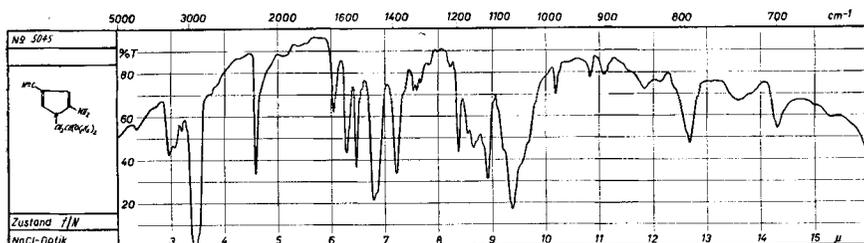


Fig. 2.

Infrarotspektrum von 1-( $\beta, \beta$ -Diäthoxyäthyl)-2-amino-4-cyano-pyrrol (IVa).

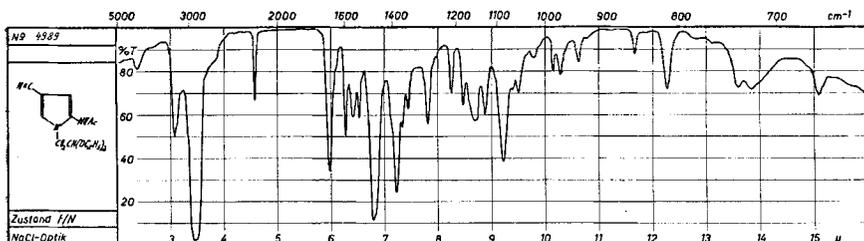


Fig. 3.

Infrarotspektrum des N-Acetylderivates von IVa.

Für die Form IVa wäre in der  $3\mu$ -Region ein Dublett für  $\nu(\text{NH})$  zu erwarten, während in der  $6\mu$ -Region Absorptionen bei ca.  $1650 \text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{NH}_2)$ ] und  $1580$  und  $1540 \text{ cm}^{-1}$  für das System  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  auftreten sollten<sup>3)</sup>. Tatsächlich zeigt das IR.-Spektrum dieser Substanz

<sup>1)</sup> Ein analoger Fall wurde bereits früher eingehend diskutiert: C. A. Grob & P. Ankli, Helv. **33**, 273 (1950).

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, auch an dieser Stelle bestens für die Aufnahme und Interpretierung der Spektren.

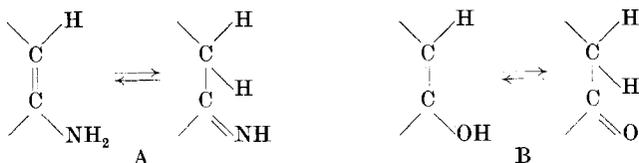
<sup>3)</sup> Betreffend  $\nu(\text{NH})$ - und  $\delta(\text{NH}_2)$ -Frequenzen siehe z. B. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson & J. R. Daugh, Infrared Determination of Organic Structures, D. von Nostrand, New York 1949. Betreffend das System  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  siehe Z. phys. Chem. B. **33**, 179 (1936); **35**, 363 (1937); **38**, 275 (1937). Betreffend Pyrrolsystem siehe J. Chem. Phys. **10**, 328 (1942).

ein Dublett bei 3450 und 3350  $\text{cm}^{-1}$  und Banden bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  (m), 1582  $\text{cm}^{-1}$ (s) und 1541  $\text{cm}^{-1}$ (s)<sup>1)</sup>.

Die Annahme der Aminostruktur IVa wird fernerhin gestützt durch das Infrarotspektrum des Acetylderivates des Amins IVa, in welchem Absorptionsbanden u. a. bei 3260, 1669, 1590, 1555 und 1524 beobachtet wurden<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Diese lassen sich zwanglos deuten als respektive  $\nu$  (NH) bei sekundären Amididen,  $\nu$  (CO), als Absorption des Systems  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  und als  $\delta$  (NH) bei sekundären Amididen<sup>4)</sup>.

Dieses Resultat ist beachtenswert in Anbetracht der Tatsache, dass im Falle der  $\alpha$ -Pyrrolon- $\alpha$ -Oxypyrrol-Tautomerie  $\text{V} \rightleftharpoons \text{VI}$  letztere Form die stabilere und praktisch allein Vorkommende darstellt. Das unterschiedliche Verhalten beider tautomeren Systeme  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  und  $\text{V} \rightleftharpoons \text{VI}$  beruht offensichtlich auf dem Zusammenwirken mehrerer Faktoren und bedarf einer Erklärung.

Auf Grund der Bindungsenergien allein stellen in den tautomeren Systemen A und B die Ketimin- resp. Keto-Formen die Stabileren dar<sup>5)</sup> und zwar, wie sich aus neueren Werten von Verbrennungswärmen organischer Verbindungen<sup>6)</sup> errechnen lässt, um ca. 16 Kal.



In Übereinstimmung damit liegt das Gleichgewicht in obigen Systemen in Abwesenheit von Konjugation eindeutig zugunsten der Ketimin- resp. Keto-Form. Wenn die  $\alpha$ -Aminopyrrol-Form dennoch überwiegt, so offenbar deshalb, weil die beträchtliche Resonanzstabilisierung des Pyrrols<sup>7)</sup> die Bildung der Enamin-Form IV erzwingt. Im  $\alpha$ -Pyrrolon V ist die Ketogruppe aber zugleich Teil eines konjugierten Säureamid-Systems, dessen Resonanzenergie zwar nicht bekannt ist, aber die Resonanzenergie einer einfachen Amidgruppe (20 Kal)<sup>8)</sup> sicherlich übersteigt. Damit wird sich praktisch nur die

<sup>1)</sup> Das Fehlen einer Absorption höherer Frequenz als 1660  $\text{cm}^{-1}$  in der 6  $\mu$ -Region spricht gegen das Vorhandensein einer Gruppierung  $>\text{C}=\text{NH}$ .

<sup>2)</sup> Siehe Anmerkung 3, Seite 1259.

<sup>3)</sup> Betreffend Absorptionsbanden primärer und sekundärer Amine siehe *H. M. Randall et al.*, l. c.

<sup>4)</sup> Die der CN-Gruppe zuzuschreibende Absorption des Amins bei 2170  $\text{cm}^{-1}$  bzw. des N-Acetylderivates bei 2195  $\text{cm}^{-1}$  stützt die Annahme einer Gruppierung  $-\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ .

<sup>5)</sup> *G. E. K. Branch & M. Calvin*, *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New York 1946, S. 289, 297.

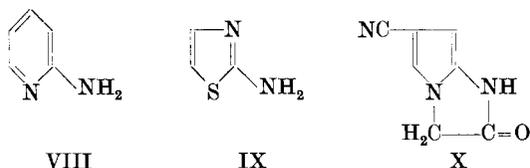
<sup>6)</sup> *F. Klages*, *B.* **82**, 358 (1949); *K. S. Pitzer*, *Am. Soc.* **70**, 2140 (1948).

<sup>7)</sup> Die Resonanzenergie des unsubstituierten Pyrrols beträgt nach neueren Messungen ca. 22 Kal; siehe Fussnote 6.

<sup>8)</sup> *L. Pauling*, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1939, S. 137.

Amidform V ausbilden. Die Resonanzenergie des Amidin-Systems in III<sup>1)</sup> reicht offenbar nicht aus, um diejenige des Pyrrolringes zu überwinden.

Neuere Untersuchungen *Angyals et al.*<sup>2)</sup> über die Tautomerie N-heteroaromatischer Amine ergaben ebenfalls die grössere Stabilität der Amino- gegenüber der Imino-Form in z. B. 2-Amino-pyridin VIII und 2-Amino-thiazol IX. Die grössere Stabilität der Amino-Formen wird hier ebenfalls auf die mit der Ausbildung des aromatischen Systems verbundene Resonanzstabilisierung zurückgeführt.



Anschliessend seien unsere Versuche zur Herstellung des 6-Cyano-3,4-dihydro-imidazo-(1,2-a]-pyrrols (VII) durch Ringschluss aus dem Aminoaldehyd IVb erwähnt. In einer früheren Arbeit ist die leichte Bildung des bicyclischen Lactams X über das Pyrrolamin IVc beschrieben worden<sup>3)</sup>. Es wurde nun erwartet, dass der Aminoaldehyd IVb in schwach saurem Medium, wenigstens aber in neutralem, spontan Ringschluss zu VII erleiden würde. Eine Reihe von Hydrolysenversuchen mit IVa durch Säuren verschiedener Konzentration unter den verschiedensten Bedingungen lieferten entweder das Ausgangsmaterial zurück oder führten zu dunklen, amorphen Produkten, welche auch im Hochvakuum nicht sublimierbar waren. Dass intermediär jeweils der Aldehyd gebildet wurde, konnte durch das vorübergehende Auftreten einer starken Reaktion mit *Tollens* Reagenz gezeigt werden. Im Falle der N-Acetylverbindung von IVa liess sich der entsprechende Aldehyd IVb (NHAc statt NH<sub>2</sub>) sogar in kristallisierter Form isolieren.

Das Ausbleiben einer eindeutigen Ringschlussreaktion kann deshalb nicht mit der Acetal-Hydrolyse zusammenhängen. Dagegen lassen sich für das Entstehen der höhermolekularen Reaktionsprodukte vor allem zwei Gründe anführen. Einerseits ist wohl bekannt, dass sich Pyrrole mit freier  $\alpha$ -Stellung leicht mit Aldehyden in saurer Lösung kondensieren, was im Falle des p-Dimethylaminobenzaldehyds die Grundlage der *Ehrlich*'schen Farbreaktion bildet<sup>4)</sup>. Eine derartige

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zu den freien Aminbasen besitzen Amidinium-Kationen infolge der symmetrischen Ladungsverteilung eine beträchtliche Resonanzenergie; siehe *G. Schwarzenbach & K. Lutz*, *Helv.* **23**, 1162 (1940).

<sup>2)</sup> *S. J. Angyal & C. L. Angyal*, *Soc.* **1952**, 1461; *C. L. Angyal & R. L. Werner*, *Soc.* **1952**, 2911.

<sup>3)</sup> *C. A. Grob & P. Ankli*, *Helv.* **33**, 273 (1950).

<sup>4)</sup> *H. Fischer & H. Orth*, *Die Chemie des Pyrrols*, Leipzig 1934, Seite 66, 151.

intermolekulare Kondensation zwischen der Aldehydgruppe und dem Pyrrolkern einer zweiten Molekel der Pyrrolverbindung könnte auch beim *N*-Acetylderivat von IVb eingetreten sein, denn auch in diesem Falle wurden bei längerer saurer Behandlung nur höhermolekulare Produkte erhalten.

Andererseits könnte wohl Ringschluss im erwarteten Sinne zu VII eingetreten, letztere Verbindung aber der sofortigen Polymerisation anheim gefallen sein. Die Basis für diese Auffassung liefert die bekannte Polymerisation der cyclischen Aldimine  $\Delta^1$ -Piperidein (XI)<sup>1)</sup> und  $\Delta^1$ -Pyrrolin (XII)<sup>2)</sup>. Ob eine dieser Auffassungen zutrifft oder nicht kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden.



XI



XII

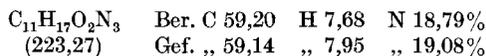
Schliesslich wurde das 1-( $\beta$ -Oxyäthyl)-2-amino-4-cyano-pyrrol (IVd) durch Ringschluss aus dem entsprechend substituierten Aminomethylen-bernsteinsäure-dinitril IIb hergestellt. Orientierende Versuche zur Herstellung der Dihydroverbindung von VII durch intramolekulare Wasserabspaltung blieben aber erfolglos und wurden nicht weiter verfolgt.

### Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ .

$\beta$ , $\beta$ -Diäthoxy-äthylaminomethylen-bernsteinsäure-dinitril (IIa). Eine Suspension von 14,6 g (0,1 Mol) Kaliumsalz des Oxymethylen-bernsteinsäure-dinitrils<sup>3)</sup> (I) in 200 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol wurde mit einer Lösung von 13,3 g (0,1 Mol)  $\beta$ -Aminoacetaldehyddiäthylacetal<sup>4)</sup> in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol sowie mit 6 cm<sup>3</sup> (0,1 Mol) Eisessig versetzt. Zur Vervollständigung der unter geringer Selbsterwärmung eintretenden Reaktion wurde 10 Min. unter Rückfluss gekocht und weitere 15 Std. bei ca. 20<sup>o</sup> stehengelassen. Das Äthanol wurde unter vermindertem Druck bei 40<sup>o</sup> abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand in Essigester aufgenommen und das unlösliche Kaliumacetat abgenutscht.

Die Essigester-Lösung wurde unter Eiszusatz nacheinander mit 10 cm<sup>3</sup> 3-proz. Essigsäure, mit 10 cm<sup>3</sup> ges. KHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschliessend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das hinterbliebene dunkelbraune Öl wurde aus einem *Claisen*-Kolben mit weitem, kurzen Kondensationsrohr bei 0,02 mm destilliert, wobei 14,9 g (67%) eines gelben Öls bei einer Badtemperatur von 175<sup>o</sup> übergangen. Nach wiederholter Destillation im Hochvakuum wurde das Produkt farblos erhalten.



<sup>1)</sup> Z. B. C. Schöpf, A. Komzak, F. Brawn & E. Jacobi, A. 559, 1 (1947).

<sup>2)</sup> H. Krimm (Dissertation, Darmstadt 1950), *Beilstein's* Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band 20, 2. Ergänzungswerk, Seite 67.

<sup>3)</sup> C. A. Grob & P. Ankli, Helv. 33, 280 (1950).

<sup>4)</sup> Organic Syntheses, Bd. 24, 3 (1944).

Die Verbindung IIa färbte sich an der Luft nach einigen Tagen dunkelbraun. Sie ist in Äther, Alkohol und Benzol gut löslich.

1-( $\beta,\beta$ -Diäthoxyäthyl)-2-amino-4-cyano-pyrrol (IVa) Eine Lösung von 1,9 g (0,0825 Mol) Natrium in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol wurde bei 0° und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Lösung von 14,88 g (0,066 Mol) IIa in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol versetzt. Nach ca. 10 Min. Stehen wurde zur gelblichen Lösung tropfenweise 5,0 g Eisessig zugegeben, wobei sich momentan Natriumacetat ausschied. Nach Abdestillieren des Äthanol unter vermindertem Druck wurde der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt und die Ätherlösung rasch mit eiskalter 2-n. Salzsäure extrahiert. Die sauren Auszüge wurden sofort wieder mit Sodalösung alkalisch gemacht und die ausfallende Base ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde eingedampft, wobei 13,2 g (89%) des rohen, noch braun gefärbten Amins hinterblieben, welches aus Methylenchlorid-Petroläther kristallisiert wurde.

Bei späteren Ansätzen wurde auf die Abtrennung des Amins mit Salzsäure verzichtet und das Reaktionsgemisch nach dem Abdampfen des Äthanol direkt mit Äther gründlich extrahiert. Das rohe Amin konnte durch wiederholte Kristallisation aus Äther-Petroläther nicht farblos erhalten werden. Destillation im Molekularkolben bei 0,04 mm und einer Badtemperatur von 110–120° lieferte jedoch ein rein weisses Produkt, Smp. 65–66°, in einer Gesamtausbeute von 77%.

Zur Analyse und zur Aufnahme des Spektrums wurde noch zweimal im Hochvakuum destilliert, Smp. 65–66°.

C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 59,20	H 7,68	N 18,79%
(223,27)	Gef. „ 59,28	„ 7,52	„ 18,54%

Das Amin ist in Äther, Alkohol und Methylenchlorid gut, in Petroläther schlecht löslich. Eine ätherische Lösung färbt sich an der Luft rasch rot. Im Vakuum eingeschmolzen hält sich die Substanz lange Zeit unverändert.

Das Amin gibt eine deutliche Fichtenspanreaktion und eine sofortige intensiv rote Farbreaktion mit *Ehrlich's* Reagenz<sup>1)</sup>.

Titration mit Natriumnitrit: 153 mg verbrauchten 3,55 cm<sup>3</sup> 0,2-n. NaNO<sub>2</sub> (ber. 3,43 cm<sup>3</sup>).

Das Pikrat des Amins IVa wurde in abs. Äthanol bereitet. Nach Kristallisation aus abs. Äthanol gelbe Nadeln, Smp. 118–119°.

C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 45,17	H 4,45	N 18,58%
(452,30)	Gef. „ 45,47	„ 4,65	„ 18,16%

N-Acetylderivat von IVa. 9,0 g (0,04 Mol) Amin IVa wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 1½ Std. unter Durchleiten von Stickstoff auf 50° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids unter vermindertem Druck wurde der dunkelgefärbte Rückstand mit Äther-Petroläther digeriert und die grauweissen Kristalle abfiltriert. Beim Einengen der Mutterlauge kristallisierten weitere Mengen des Acetylderivats, total 10,08 g (95%), aus, Smp. 95–96°. Weitere Kristallisation lieferte farblose Nadeln, Smp. 97–98°.

C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 58,95	H 7,23	N 15,83%
(265,27)	Gef. „ 58,76	„ 7,10	„ 15,96%

Mit *Ehrlich's* Reagenz trat bei schwachem Erwärmen eine Rosafärbung auf.

N-Benzoylderivat des Amins IVa. Eine Lösung von 670 mg (0,003 Mol) des Amins IVa in 3 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,5 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzt. Nach drei- und einstündigem Stehen bei 0° resp. 20° wurde bei 65° unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand zwischen Essigester und Wasser verteilt und die obere Schicht zuerst mit verd. Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Esterlösung eingeeengt, wobei 345 mg unreiner Kristalle, Smp. 108–127°, ausfielen. Weiteres Einengen lieferte weitere 545 mg

<sup>1)</sup> Zur Methodik siehe *J. D. Dutcher & A. Kjaer, Am. Soc. 73, 4140 (1951).*

dieses Materials. Nach dreimaliger Kristallisation aus Essigester schmolzen die farblosen Kristalle bei 123–130°.

$C_{16}H_{21}O_3N_3$	Ber. C 66,03	H 6,47	N 12,84%
(327,37)	Gef. ,, 65,74	„ 6,76	„ 12,56%

Mit *Ehrlich's* Reagenz trat nach gelindem Erwärmen eine rosa Färbung auf.

Hydrolyse des Diäthylacetals des 2-Amino-4-cyano-1-pyrrol-acetaldehyds (IVa). Behandlung des Acetals mit 0,1-n. HCl oder  $H_2SO_4$  bei 50 bis 70° während 30 Min. bis 3 Std. lieferte entweder Ausgangsmaterial zurück oder unlösliche, dunkle Produkte, welche sich weder kristallisieren noch im Hochvakuum sublimieren liessen; ebenso Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr auf 180°.

Die eindeutigsten Resultate wurden nach dem Verfahren von *Fischer*<sup>1)</sup> erhalten: 223 mg Aminoacetal wurden in 3 cm<sup>3</sup> konz. HCl bei –12° gelöst und bei dieser Temperatur 2½ Std. stehengelassen. Die gelbgewordene Lösung wurde mit einer Lösung von 5,5 g krist. Natriumacetat in 5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und ausgeäthert. Die über  $Na_2SO_4$  getrocknete Ätherlösung, welche mit *Tollens* Reagenz augenblicklich einen schwarzen Niederschlag bildete, wurde eingedampft. Das zurückbleibende klare, gelbe Öl färbte sich nach wenigen Minuten rötlich und erstarrte dann allmählich zu einer dunklen, amorphen Masse, welche nicht mehr ätherlöslich war.

2-Acetamido-4-cyano-1-pyrrol-acetaldehyd. 530 mg des N-Acetylderivats von IVa wurden portionenweise in 3 cm<sup>3</sup> auf –15° gekühlte konz. HCl eingetragen, wobei allmählich Gelbfärbung eintrat. Nach fünfständigem Stehen bei –15° wurde mit einer Lösung von 5,5 g krist. Natriumacetat in 6 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, viermal mit je 40 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert und die vereinigten Extrakte unter vermindertem Druck bei 40° eingedampft. Der noch Essigsäure enthaltende, ölige Rückstand wurde 14 Std. im Vakuum über konz. NaOH und konz.  $H_2SO_4$  getrocknet und lieferte 0,45 g eines zähen gelben Öles, das nach Anreiben mit wenigen Tropfen Methanol zu einem Kristallbrei erstarrte. Der kristalline Aldehyd liess sich erst nach Abpressen auf einem Tonteller aus Essigester umkristallisieren, wobei Büschelchen vom Smp. 154–160° erhalten wurden.

$C_9H_9O_2N_3$	Ber. C 56,54	H 4,74	N 21,98%
	Gef. ,, 56,55	„ 4,81	„ 21,89%

Der Aldehyd gab mit *Tollens* Reagenz augenblicklich einen schwarzen Niederschlag. Mit *Ehrlich's* Reagenz trat erst bei gelindem Erwärmen eine Rosafärbung auf.

Das p-Nitrophenylhydrazon wurde wie üblich unter Zusatz von wenig Eisessig durch 15 min. Erhitzen in Äthanol bereitet. Es stellte ein ockergelbes Pulver dar, das nur durch sehr langsames Abkühlen einer Lösung in Äthanol-Wasser 1:1 in Form feiner, gelber Nadeln kristallisierte; Smp. 238–242°.

$C_{15}H_{14}O_3N_6$	Ber. C 55,21	H 4,33	N 25,75%
	Gef. ,, 55,31	„ 4,43	„ 25,45%

1-(β-Oxyäthyl)-2-amino-4-cyano-pyrrol (IVd). Eine Suspension von 4,38 g Kaliumsalz des Oxymethylen-bernsteinsäure-nitrils (I) in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol wurde unter Einleiten von Stickstoff mit 1,83 g Aminoäthanol (Sdp. 18 79–80°) und anschliessend mit 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach 30-minütigem Erwärmen auf 48° unter Rühren war eine klare Lösung entstanden, welche anschliessend unter vermindertem Druck bei 45° eingedampft wurde. Das Kondensationsprodukt IIb wurde durch mehrmalige Extraktion des Rückstandes mit einem warmen Gemisch von Äther, Aceton und Methylenchlorid vom Kaliumacetat abgetrennt. Das nach Abdampfen der vereinigten Extrakte als gelb-oranges Öl zurückbleibende, rohe β-Oxyäthyl-aminomethylen-bernsteinsäure-nitril (IIb) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und zersetzte sich beim Versuch, es im Hochvakuum zu destillieren. Es wurde deshalb direkt ringgeschlossen.

5,53 g des rohen Kondensationsproduktes IIb wurden in 5 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol aufgenommen und mit einer Lösung von 1,04 g Na in 25 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol versetzt. Nach

<sup>1)</sup> *E. Fischer*, B. 26, 92 (1893).

Stehen während ca. 10 Min. wurde tropfenweise mit 2,7 cm<sup>3</sup> Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand wurde zwischen Essigester und Wasser verteilt und die obere Schicht mit Wasser neutralgewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der schwarzbraune, ölige Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen nicht und wurde deshalb im Hochvakuum destilliert. Bei einer Badtemperatur von 210–230° unter 0,05 mm destillierte das Amin (Sdp. gemessen 170°) als rotes, sehr zähflüssiges Öl, unter Hinterlassung einer grösseren Menge eines harzigen Rückstandes.

Das destillierte Amin IVd war unter Luftabschluss längere Zeit haltbar und erstarrte allmählich zu einem Kristallbrei, der mehrmals aus Chloroform umkristallisiert wurde; Smp. der farblosen Kristalle 55–56°. Zur Analyse wurde im Molekularkolben im Hochvakuum destilliert.

C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	Ber. C 55,60	H 6,00	N 27,81%
	Gef. „ 55,92	„ 6,01	„ 27,86%

Das Amin war in Äthanol und Essigester gut löslich, fast unlöslich in Äther oder Petroläther. Es reagierte neutral gegenüber Lackmus, löste sich aber in 1-n. HCl und liess sich nach Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat mit Essigester unverändert ausschütteln.

Mit *Ehrlich's* Reagenz trat eine intensive Rotfärbung auf. Das Amin ist unter Luftabschluss ziemlich beständig.

1-(β-Acetoxyäthyl)-2-acetamido-4-cyano-pyrrol. Die Behandlung des obigenamins mit überschüssigem Acetanhydrid während 1 Std. bei 50° lieferte nach üblicher Aufarbeitung das Diacetylderivat (78%), welches aus Essigester umkristallisiert wurde. Lange Nadeln, Smp. bei langsamem Erhitzen 141–142°, bei 135° Umwandlung.

C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 56,16	H 5,57	N 17,86%
(235,24)	Gef. „ 55,99	„ 5,27	„ 17,94%

Mit *Ehrlich's* Reagenz trat nach kurzem Erwärmen eine violettrote Färbung auf.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr *E. Thommen*) ausgeführt.

#### SUMMARY.

The tautomerism of α-aminopyrroles has been studied. Of the potential tautomers III and IV the α-aminopyrrole-form IV predominates, no evidence for the presence of the dihydro-α-iminopyrrole-form III being obtained from the reactions and the infra-red spectrum of the base.

The situation is thus the reverse of that found previously in the α-pyrrolone-α-hydroxypyrrole-system V ⇌ VI, in which case the α-pyrrolone-form was shown to be the more stable tautomer. An explanation of these findings is offered on the basis of relative resonance energies in the two systems.

Organisch-chemische Anstalt der Universität, Basel.