

Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 8. Mitt.

(Synthesen von Heterocyclen, 165. Mitt.)

Von

G. Kollenz*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 12. Januar 1972)

Syntheses of Heterocycles, CLXV: Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, VIII

The enehydrazines **1** and **2** cyclize with oxalyl chloride yielding the pyrrole-2,3-diones **3** and **4**, which can be rearranged to form the indole-derivatives **5** and **6** by heating. The 1-diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrole-2,3-dione reacts with the corresponding nucleophilic reagents to give the compounds **7** to **9**.

Die aus den Enhydrazinen **1** bzw. **2** mit Oxalylchlorid synthetisierbaren Pyrrol-2,3-dione **3** bzw. **4** lagern sich bei therm. Belastung nach Art einer *Fischer*-Indolsynthese in die Indolderivate **5** bzw. **6** um. 1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion reagiert mit den entsprechenden nucleophilen Reagentien zu den Verbindungen **7-9**.

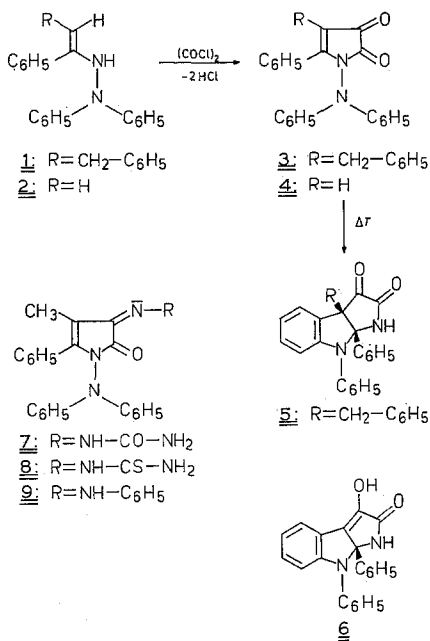
In der 3. bzw. 4. Mitt. dieser Reihe^{1, 2} konnte gezeigt werden, daß 1-Diphenylamino- bzw. 1-Methylphenylamino-pyrrol-2,3-dione sich bei thermischer Belastung nach Art einer *Fischer*-Indol-Synthese in die entsprechenden Pyrrolo[2,3-*b*]indole umlagern.

Das gleiche Reaktionsverhalten zeigen erwartungsgemäß auch die aus den Hydrazinen **1** bzw. **2** (dargestellt unter Verbesserung des Verfahrens von *Pfülf*³) mit Oxalylchlorid synthetisierbaren Pyrrol-2,3-dione **3** sowie **4**. (Bezüglich des vorgeschlagenen Reaktionsablaufes dieser Umlagerung **3, 4** → **5** bzw. **6** sei auf die oben zitierte 3. Mitt. dieser Reihe [S. 1601] verwiesen.)

Während jedoch das aus **3** gebildete Pyrrolo-indolderivat **5** in der α -Diketo-Form vorliegt, ist die aus **4** hergestellte Indol-Verbindung **6** als Enol anzusehen, was sowohl IR-spektroskop. Daten (Fehlen der zweiten C=O-Funktion), als auch das Nichtvorhandensein einer CH-Gruppe im NMR-Spektrum beweisen. Auch der Wechsel in der Farbigkeit deutet

* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Ziegler, mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

auf eine Änderung der Molekelstruktur hin: Die Pyrrol-2,3-dione sind mehr oder weniger intensiv rot gefärbt, die daraus synthetisierten Pyrrolo[2,3-*b*]indole mit intakter α -Diketo-Funktion zeigen eine starke Gelbfärbung, wohingegen **6** fast farblos ist. Dies steht in Einklang mit der bekannten Erscheinung, daß $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von α -Diketonen 2 Banden verursachen, von denen sich eine bis in den sichtbaren Bereich (340—440 $m\mu$) erstreckt und damit die gelbe Farbe hervorruft⁴.



In der 4. Mitt.² ist auch auf ein andersartiges Reaktionsverhalten dieser Pyrrol-2,3-dione eingegangen worden. Diese cyclischen Dione kondensieren sich nämlich mit asymmetr. Hydrazinen an der Carbonyl-Gruppe in 3-Stellung unter Bildung der entsprechenden 3-Hydrasonopyrrol-2,3-dione². Erwartungsgemäß läßt sich diese Umsetzung auch auf andere nucleophile Reagentien ausdehnen. So resultieren aus der Einwirkung von Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Phenylhydrazin auf das 1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion¹ die Verbindungen **7—9**. An Versuchen, auch diese Substanzen in die entsprechenden Pyrrolo[2,3-*b*]indole umzulagern, wird noch gearbeitet.

Der Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

1. *ω*-Benzylacetophenon-*N,N*-diphenylhydrazon (1)

3 g *ω*-Benzylacetophenon und 2,6 g *N,N*-Diphenylhydrazin werden nach Zugabe katalyt. Mengen *p*-Toluolsulfonsäure 30 Min. auf 95° erhitzt. Nach Anreiben mit Methanol kristallisiert die Schmelze aus Äthanol in hellgelben Prismen. Ausb. 4 g (74% d. Th.); Schmp. 110—111°.

$C_{27}H_{24}N_2$. Ber. C 86,13, H 6,43, N 7,45.
Gef. C 86,16, H 6,44, N 7,67.

2. Acetophenon-*N,N*-diphenylhydrazon (2)³

In gleicher Weise entstehen aus 6,9 g *N,N*-Diphenylhydrazin und 4,5 g Acetophenon 9 g (84% d. Th.) 2. Schmp. 97—98°.

3. 4-Benzyl-1-diphenylamino-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion (3)

Man erhitzt 1 g 1 mit 0,3 ml Oxalylechlorid in Benzol 90 Min. unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisieren aus Äthanol 1 g (91% d. Th.) roter Nadeln. Schmp. 146—147°.

$C_{29}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 80,89, H 5,15, N 6,51.
Gef. C 80,74, H 5,31, N 6,69.

IR (in KBr): 1755, 1720/cm (C=O).

NMR (in $CDCl_3$); δ in ppm: 3,6 (CH_2), 6,8—7,5 (Aromat).

4. 1-Diphenylamino-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion (4)

Eine Lösung von 8,8 g 2 in Benzol wird bei 50—60° mit 2,6 ml Oxalylechlorid 90 Min. gerührt. Nach dem Abkühlen fallen 5 g (48% d. Th.) 4 aus. Die roten Kristalle schmelzen bei 172—174°.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 77,61, H 4,74, N 8,24.
Gef. C 77,23, H 4,90, N 8,08.

IR (in KBr): 1770, 1710/cm (C=O).

5. 3a-Benzyl-2,3-dioxo-8,8a-diphenyl-1,2,3,3a,8,8a-hexahydro-pyrrolo-[2,3-*b*]indol (5)

0,3 g 3 lagern sich bei 150—160° um. Anreiben der Schmelze mit Äther und Umkristallisieren aus Äthanol liefert 0,15 g (50% d. Th.) gelbe Nadeln; Schmp. 220—222°.

$C_{29}H_{22}N_2O_2$ (430,5). Ber. C 80,89, H 5,15, N 6,51.
Gef. C 80,63, H 5,18, N 6,52.

IR (in KBr): 3300—2800/cm (NH), 1770, 1720/cm (C=O).

MG: 430 (massenspektrometr.).

6. 3-Hydroxy-2-oxo-8,8a-diphenyl-1,2,8,8a-tetrahydro-pyrrolo-[2,3-*b*]indol (6)

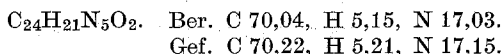
0,3 g 4 reagieren bei 175° unter Gasentwicklung. Die Schmelze wird mit Äther angerieben und das Rohprodukt aus Äthanol gereinigt. Ausb. 0,15 g (50% d. Th.); Schmp. 253—254°.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 77,61, H 4,74, N 8,24.
Gef. C 77,21, H 4,79, N 8,40.

IR (in KBr): 3400, 3300—3000/cm (NH, OH); 1690/cm (C=O).

7. *1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion-3-semicarbazon* (7)

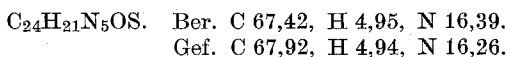
Erhitzt man 0,2 g 1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion¹ mit 0,1 g Semicarbazid · HCl 90 Min. in Äthanol unter Rückfluß, so verbleibt nach Vertreiben des Lösungsmittels ein Öl, das durch Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus Äthanol 0,25 g (95% d. Th.) orange-roter Kristalle, Schmp. 170—172°.



NMR (in CDCl_3); δ in ppm: 2,1 (CH_3), 6,1 (NH_2), 6,9—7,4 (Aromat), 11,4 (NH).

8. *1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion-3-thio-semicarbazon* (8)

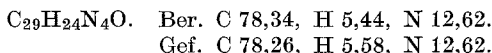
Nach 2stdg. Erhitzen von 0,5 g 1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion und 0,2 g Thiosemicarbazid · HCl in Äthanol bei 78° fällt eine rote Substanz an, die, aus Essigester umkristallisiert, bei 181—183° schmilzt; Ausb. 0,5 g (83% d. Th.).



NMR (in DMSO); δ in ppm: 2,0 (CH_3), 6,8—7,5 (Aromat), 8,6 (NH_2 , Dubl.), 12 (NH).

9. *1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion-3-phenylhydrazon* (9)

Eine Lösung von 0,2 g 1-Diphenylamino-4-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion und 0,1 g Phenylhydrazin · HCl erhitzt man 20 Min. unter Rückfluß. Die dabei anfallende orangerote Substanz wird nach dem Abkühlen abgesaugt und aus Essigester gereinigt. Ausb. 0,25 g (100% d. Th.), Schmp. 154—155°.



IR (in KBr): 3200/cm (NH, breit), 1680/cm (C=O).

NMR (in CDCl_3); δ in ppm: 2,1 (CH_3), 6,8—7,5 (Aromat), 12,4 (NH).

Literatur

¹ G. Kollenz, E. Ziegler, M. Eder und E. Prewedourakis, Mh. Chem. **101**, 1597 (1970).

² G. Kollenz, Mh. Chem. **102**, 108 (1971).

³ A. Pfülf, Ann. Chem. **239**, 222 (1887).

⁴ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskop. Methoden in der Organ. Chemie, S. 26. Stuttgart: G. Thieme. 1968.