

## 3*H*-Pyrrolizine und Azapentalene

Klaus Hartke<sup>\*)</sup> und Silvia Radau

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität,  
D-3550 Marburg (Lahn), Marbacher Weg 6

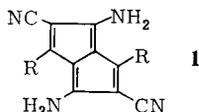
Eingegangen am 13. Februar 1974

Die Kondensation von 1-Pyrrolylmagnesiumbromid (**2**) mit 2-Cyan-3-methylthio- oder 2-Cyan-3-methoxyacrylnitrilen **3** in unpolaren Lösungsmitteln führt zu den 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrilen **4**, die beim Erwärmen mit katalytischen Mengen Amin zu den 3-Imino-3*H*-pyrrolizinen **8** cyclisieren. Letztere lassen sich an der 3-Iminogruppe mit Acetanhydrid zu **10** acylieren oder mit Alkylierungsmitteln zu den Dialkyliminiumsalzen **13** mit potentieller Azapentalenstruktur alkylieren. Die nucleophile Substitution der Dialkylaminogruppe in **13** liefert mit Natriumhydroxid das 3-Oxo-3*H*-pyrrolizinderivat **14** und mit primären Aminen die als *E/Z*-Gemische anfallenden 3-Alkylimino-3*H*-pyrrolizine **15**.

### 3*H*-Pyrrolizines and Azapentalenes

Condensation of 1-pyrrolylmagnesium bromide (**2**) with 2-cyano-3-methylthio- or 2-cyano-3-methoxyacrylo nitriles **3** in nonpolar solvents leads to the 2-pyrrolylmethylenmalodinitriles **4**, which cyclize at higher temperatures in the presence of catalytic amounts of amine to form the 3-imino-3*H*-pyrrolizines **8**. The 3-imino group in **8** has been acylated with acetic anhydride to yield **10** or alkylated with alkylating agents to afford the dialkyliminium salts **13** with a potential azapentalene structure. Nucleophilic substitution of the dialkylamino group in **13** with hydroxide ions leads to the 3-oxo-3*H*-pyrrolizine derivatives **14** and with primary amines to *E/Z* mixtures of the 3-alkylimino-3*H*-pyrrolizines **15**.

Die ungewöhnliche chemische und thermische Stabilität des durch wirksame Donor- und Akzeptorgruppen substituierten Pentalens **1**<sup>1)</sup> hat uns veranlaßt, Synthesewege zu vergleichbaren Azapentalenen zu untersuchen. Hierzu haben wir zunächst 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrile dargestellt, diese zu 3-Imino-3*H*-pyrrolizinen cyclisiert und anschließend in die Dialkyliminiumsalze übergeführt, die auch als Azapentalene formuliert werden können.



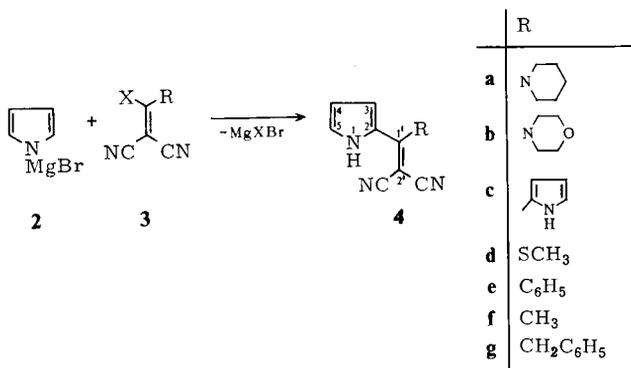
### 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrile **4**

Der ambidente Charakter des Pyrrolrings in 1-Pyrrolylmagnesiumhalogeniden führt in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur, Zeit und elektrophilem Agens

<sup>\*)</sup> Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

<sup>1)</sup> K. Hartke und R. Matusch, Chem. Ber. **105**, 2584 (1972).

zu 1-, 2-, oder 3-substituierten Pyrrolen<sup>2-5</sup>). Im allgemeinen begünstigen polare Lösungsmittel die *N*-Substitution, unpolare hingegen die Substitution in 2-Stellung. In Übereinstimmung hiermit ergab die Umsetzung von 1-Pyrrolylmagnesiumbromid (**2**) mit den 2-Cyanacrylnitrilen **3** (X = SCH<sub>3</sub> oder OCH<sub>3</sub>) in wasserfreiem Äther oder Äther/Benzol-Gemischen die 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrile **4**. Da das 2-substituierte Pyrrol **4** acider ist als unsubstituiertes, werden für eine vollständige Umsetzung 2 mol Grignard-Reagenz **2** benötigt.



Der Einsatz von 2-Cyan-3,3-bis(methylthio)acrylnitril **3** (X = R = SCH<sub>3</sub>) führt selbst bei tieferen Reaktionstemperaturen und bei Verminderung des Molverhältnisses von **2**:**3** ausschließlich zum Disubstitutionsprodukt **4c**. Auch das 3-Äthoxy-2-cyan-3-methylthioacrylnitril **3** (X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = SCH<sub>3</sub>) reagiert beim Zutropfen zu vorgelegtem **2** nur zu **4c**, während eine Umkehr der Reagenzzugabe überraschenderweise das Monosubstitutionsprodukt **4d** liefert, obwohl in der Regel die Alkylthiogruppe nucleofuger ist als die Alkoxygruppe<sup>6</sup>). Verbindung **4f** konnte auf dem oben geschilderten Weg aus 3-Äthoxy-2-cyanacrylonitril **3** (R = CH<sub>3</sub>, X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und **2** nicht gewonnen werden, da auch bei erhöhter Reaktionstemperatur keine Substitution stattfand; wir erhielten es in 6proz. Ausbeute durch Knoevenagel-Reaktion von 2-Acetylpyrrol mit Malodinitril<sup>7</sup>).

Die Struktur der so erhaltenen 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrile **4** ergibt sich eindeutig aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 1). Charakteristisch sind eine starke NH-Valenzschwingung um 3300 cm<sup>-1</sup>, eine sehr starke und in der Regel aufgesplante Nitrilbande bei 2190–2230 cm<sup>-1</sup> und die kräftigen Schwingungen des Pyrrolringes

2) K. Schofield, *Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds*, 1. Aufl., S. 106, Butterworths, London 1967.

3) R. A. Jones in A. R. Katritzky und A. J. Boulton, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 11, S. 414, Academic Press, New York 1970.

4) M. G. Reinecke, H. W. Johnson und J. F. Sebastian, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2859 (1963).

5) C. E. Loader und H. J. Anderson, *Can. J. Chem.* **49**, 45 (1971).

6) E. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 310, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

7) Während die Knoevenagel-Kondensation von 2-Formylpyrrolen mit Malodinitril bereits 1938 von H. Fischer und H. Höfelmann, *Liebigs Ann. Chem.* **533**, 216 (1938), beschrieben wurde, sind analoge Umsetzungen mit reaktionsträgeren Ketonen der Pyrrolreihe unseres Wissens unbekannt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der 2-Pyrrolylmethylenmalonitrile 4

4	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] NH C≡N C=C	UV (Methanol) λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)	NH	1H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO) <sup>a</sup> , δ-Werte [ppm]			5-H J <sub>3,5</sub> [Hz]				
				2'-R	3-H J <sub>3,4</sub> [Hz]	4-H J <sub>4,5</sub> [Hz]					
a	3258	252 <sup>b</sup>	11.77	1.67 (m)	6.71 (m)	6.30 (m)	7.25 (m)				
	2208, 2190	309 (4.32)						3.53 (m)	3.8	2.6	1.4
	1570, 1530	336 (4.24) <sup>b</sup>									
b	3305	—	11.80	3.67 (m)	6.80 (m)	6.35 (m)	7.27 (m)				
	2210, 2193	—									
c	1555, 1524	—	11.87	—	—	—	—				
	3260	303 (3.21) <sup>b</sup>									
d	2220, 2210	380.5 (4.55)	12.17	2.58 (s)	7.08 (m)	6.45 (m)	7.44 (m)				
	1554, 1544, 1510	—						4.0	2.4	1.45	
	1546, 1476	384.5 (4.38)									
e	3279	232 (3.71)	11.50	7.63 (m)	7.28 (m)	6.57 (m)	7.47 (m)				
	2227	293 (3.89)						4.15	2.4	1.4	
	1543, 1527	384.5 (4.44)									
f	3289	241.5 (3.53)	— <sup>c</sup>	2.58 (s)	7.36 (m)	6.48 (m)	7.56 (m)				
	2227, 2210	284 (3.23)									
	1556, 1534	370.5 (4.48)									
g	3400	—	12.13	4.30 (s)	7.50 (m)	6.50 (m)	7.50 (m)				
	2216, 2205	—									
	1600, 1550, 1506	—		7.30 (m)							

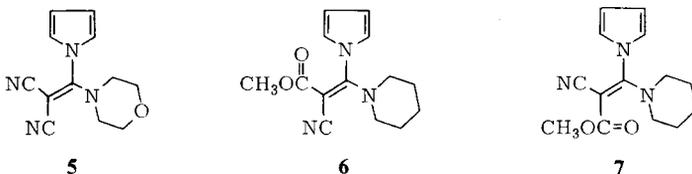
a) 4f gemessen in [D<sub>4</sub>]Methanol; TMS als innerer Standard.

b) Schulter.

c) H gegen D ausgetauscht.

mit der konjugierten Doppelbindung im Bereich von 1450–1700  $\text{cm}^{-1}$ , von denen nur die ersten beiden Banden in Tabelle 1 aufgenommen wurden. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** tritt eine Kopplung des NH-Protons mit allen Ringprotonen (3-H bis 5-H) auf. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Deuteriumoxid zur Meßprobe verschwindet diese Kopplung infolge eines schnellen NH/D-Austausches; man registriert anschließend ein AMX-System<sup>8)</sup>, dessen Kopplungskonstanten für die Mehrzahl der Beispiele aus gedehnten Spektren ermittelt wurden. Besonders auffällig ist die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des 3-H-Protons und in geringerem Maße auch die des 5-H-Protons von der Natur des Substituenten R. Mit zunehmendem +M-Effekt beobachtet man erwartungsgemäß eine diamagnetische Wanderung beider Protonen, da der Elektronensog der Dicyanvinylgruppe auf den Ring stärker kompensiert wird.

Bei unseren Untersuchungen haben wir immer wieder beobachtet, daß nicht nur die Alkalisalze des Pyrrols, sondern auch die Magnesiumsalze vom Typ **2** bevorzugt *N*-substituierte Pyrrole liefern. Läßt man z. B. **2** mit 2-Cyan-3-methylthio-2-morpholinoacrylnitril **3** ( $\text{X} = \text{SCH}_3$ ,  $\text{R} = \text{Morpholino}$ ) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel reagieren, so entsteht in 80proz. Ausbeute **5**. Selbst in Äther/Benzol setzte sich 2-Cyan-3-methylthio-3-piperidinoacrylsäure-methylester mit **2** zu einem *E/Z*-Gemisch der *N*-Substitutionsprodukte **6** und **7** im Verhältnis 3:2 um, ohne daß daneben ein 2-substituiertes Pyrrol nachgewiesen werden konnte. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5–7** zeigen für die Pyrrolprotonen  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Systeme, da – wie beim Furan – *o*- und *m*-Kopplung nahezu gleich sind ( $J_{2,3} \approx J_{2,4}$ ; s. Experimenteller Teil).



### 3-Imino-3*H*-pyrrolizine **8**

Erhitzt man die 2-Pyrrolylmethylenmalodinitrile **4** kurze Zeit in Äthanol unter Zusatz von etwas Amin, so erfolgt in hoher Ausbeute Cyclisierung zu den 3-Imino-3*H*-pyrrolizinen **8**. Ein ebenfalls denkbarer Ringschluß über das C-3 des Pyrrols, wie er von *Volz* und *Draese*<sup>9)</sup> beim 3-(2-Pyrryl)propionsäureester in Polyphosphorsäure beobachtet wurde, ließ sich auch unter Abwandlung der Reaktionsbedingungen nicht erreichen. Andererseits wurden in letzter Zeit verschiedene 3-(2-Pyrryl)acrylsäurederivate mit Acetanhydrid in 3*H*-Pyrrolizine übergeführt<sup>10–12)</sup>.

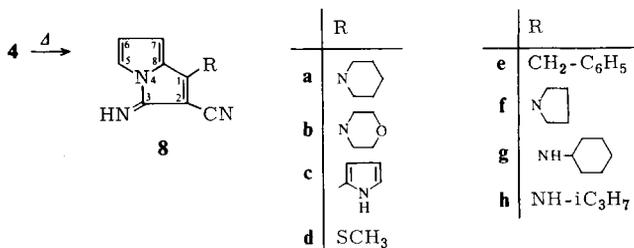
<sup>8)</sup> Vgl. hierzu *R. J. Abraham* und *H. J. Bernstein*, *Can. J. Chem.* **39**, 905 (1961); *J. A. Happe*, *J. Phys. Chem.* **65**, 72 (1961); *S. Gronowitz*, *A.-B. Hörnfeldt*, *B. Gestblom* und *R. A. Hoffman*, *Ark. Kemi* **18**, 133 (1961) [*C. A.* **56**, 10074i (1962)].

<sup>9)</sup> *H. Volz* und *R. Draese*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4917.

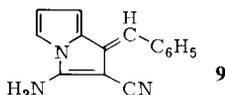
<sup>10)</sup> *W. Flitsch* und *U. Neumann*, *Chem. Ber.* **104**, 2170 (1971).

<sup>11)</sup> *W. C. Agosta*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2258 (1960).

<sup>12)</sup> *A. Ermili*, *A. J. Castro* und *P. A. Westfall*, *J. Org. Chem.* **30**, 339 (1965).



Während **8a**–**8e** unmittelbar aus ihren zugehörigen Vorstufen **4** entstehen, erhält man **8f**–**8h** aus **4d** oder **8d** durch Erwärmen mit dem entsprechenden primären oder sekundären Amin. Verbindung **4c** ließ sich nur einseitig zu **8c** cyclisieren; ein zweifacher Ringschluß dürfte nach Aussage von Kalottenmodellen zu erheblicher Spannung führen. Verbindung **4e** cyclisiert selbst bei längerem Kochen mit tertiärem Amin in Äthanol nicht zu **8**, während es sich mit sekundären Aminen wie Piperidin zu einem roten, kristallinen Produkt umsetzt, dessen Struktur noch untersucht wird. Dem Benzylderivat **8e** kann zumindest in Lösung auf Grund der spektroskopischen Daten nicht die 3-Imino-3*H*-pyrrolizinstruktur **8e**, sondern nur die tautomere 3-Amino-1-benzyliden-1*H*-pyrrolizinstruktur **9** zukommen. Dies geht eindeutig aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Benzol/[D<sub>5</sub>]Pyridin 1:1) hervor, das den Substituenten am C-1 als Benzylidengruppe [ $\delta = 6.74$  (s; 1H) und 7.30 sowie 7.63 ppm (m; 5 arom. H)] und nicht als Benzylgruppe ausweist. Ferner erscheint in den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eine NH<sub>2</sub>-Gruppe (s. Tabelle 2).



Die spektroskopischen Daten der übrigen 3*H*-Pyrrolizine **8** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die IR-Spektren zeigen eine scharfe NH-Bande um 3270 cm<sup>-1</sup>, nur eine konjugierte Nitrilschwingung um 2200 cm<sup>-1</sup>, die für den Ringschluß charakteristische C=N-Schwingung bei 1650 cm<sup>-1</sup> sowie mehrere Banden im C=C-Bereich, von denen die bei weitem stärkste um 1500–1600 cm<sup>-1</sup> vermutlich der  $\Delta^{1,2}$ -Schwingung zuzuordnen ist. Der Ringschluß **4** → **8** bedingt eine charakteristische Änderung der <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten für die Pyrrolprotonen, und zwar nimmt  $J_{5,6}$  (entspricht  $J_{4,5}$  in **4**) um 0.3 Hz zu,  $J_{5,7}$  (entspricht  $J_{3,5}$  in **4**) um 0.35–0.40 Hz ab, während  $J_{6,7}$  (entspricht  $J_{3,4}$  in **4**) so gut wie konstant bleibt. Auffallend ist ferner die starke Lösungs-mittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 5-H und vor allem 7-H. Beide wandern mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu tieferem Feld; 5-H in **8a** beispielsweise von  $\delta = 7.43$  (CDCl<sub>3</sub>) nach 7.55 ppm ([D<sub>6</sub>]DMSO) und 7-H von  $\delta = 6.41$  (CDCl<sub>3</sub>) nach 6.73 ppm ([D<sub>6</sub>]DMSO). Offenbar erhöht sich in stärker polaren Lösungsmitteln der Anteil dipolarer Grenzstrukturen am Grundzustand von **8**. Dies dürfte zu einem größeren Elektronendefizit an C-5 und C-7 führen, was in Verbindung mit dem Anisotropieeffekt des Aminsubstituenten am C-1 und des Iminsubstituenten am C-3 die beobachteten Verschiebungswerte erklärt. Eine einfache

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der 3-Imino-3H-pyrrolizine **8**

<b>8</b>	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] NH C=N, C=N C=CΔ1,2	UV (Methanol) λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)	1-R	<sup>1</sup> H-NMR (D <sub>6</sub> ]DMSO), δ-Werte [ppm]		7-H J <sub>6,7</sub> [Hz]
				NH	5-H J <sub>5,7</sub> [Hz]	
<b>a</b>	3270 2185, 1650 1590	239 (4.36) 287 (4.25), 317.5 (4.29) 445 (3.27)	1.7 (s) 3.85 (s)	8.55 (s)	7.55 (q) 1.0	6.38 (q) 3.8
<b>b</b>	3279 2198, 1639 1575	—	3.83 (s)	8.67 (s)	7.55 (q)	6.38 (q) —
<b>c</b>	3385, 3195 2205, 1650 1590	245 (3.95), 271 (3.72) 323.5 (3.97) 436.5 (4.44), 436 (3.74)	6.43 (m) 7.4 (m)	9.97 (s) 11.7 (s)	7.63 (q) 0.8	6.43 (m) 2.8
<b>d</b>	3270 2218, 1662 1500	235 (4.0) 348 (3.92) 427 (4.0), 550 (2.67) <sup>a)</sup>	2.9 (s)	9.97 (s)	7.59 (q) 0.8	6.40 (q) 2.8
<b>e<sup>b)</sup></b>	3489, 3395 <sup>c)</sup> 2200, 1650 1585	—	6.74 (s) 7.3 (m) 7.6 (m)	8.8 <sup>d)</sup>	7.6 (m) 0.8	6.26 (q) 2.9
<b>f</b>	3260 2195, 1652 1605	—	2.0 (m) 3.77 (m)	8.86 (s)	7.5 (m)	6.33 (q) —
<b>g</b>	3272 2185, 1662 1605	—	1.57 (m) 3.77 (m)	8.8 (s)	7.5 (m)	6.33 (q) —
<b>h</b>	3280 2190, 1662 1607	—	1.28 (m) 4.2 (m)	8.8 (s)	7.5 (m)	6.35 (q) —

a) Schulter.

b) Liegt in Lösung in der tautomeren Struktur **9** vor; <sup>1</sup>H-NMR-Werte gemessen in [D<sub>6</sub>]Benzol/[D<sub>5</sub>]Pyridin (1:1).c) IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.d) NH<sub>2</sub>-Protonen.

Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich der Ringprotonen gestattet nur Aufnahmen in polaren Lösungsmitteln, die zu einem AMX-System führen; in  $\text{CDCl}_3$  fallen die Signale für 6-H und 7-H in der Regel übereinander.

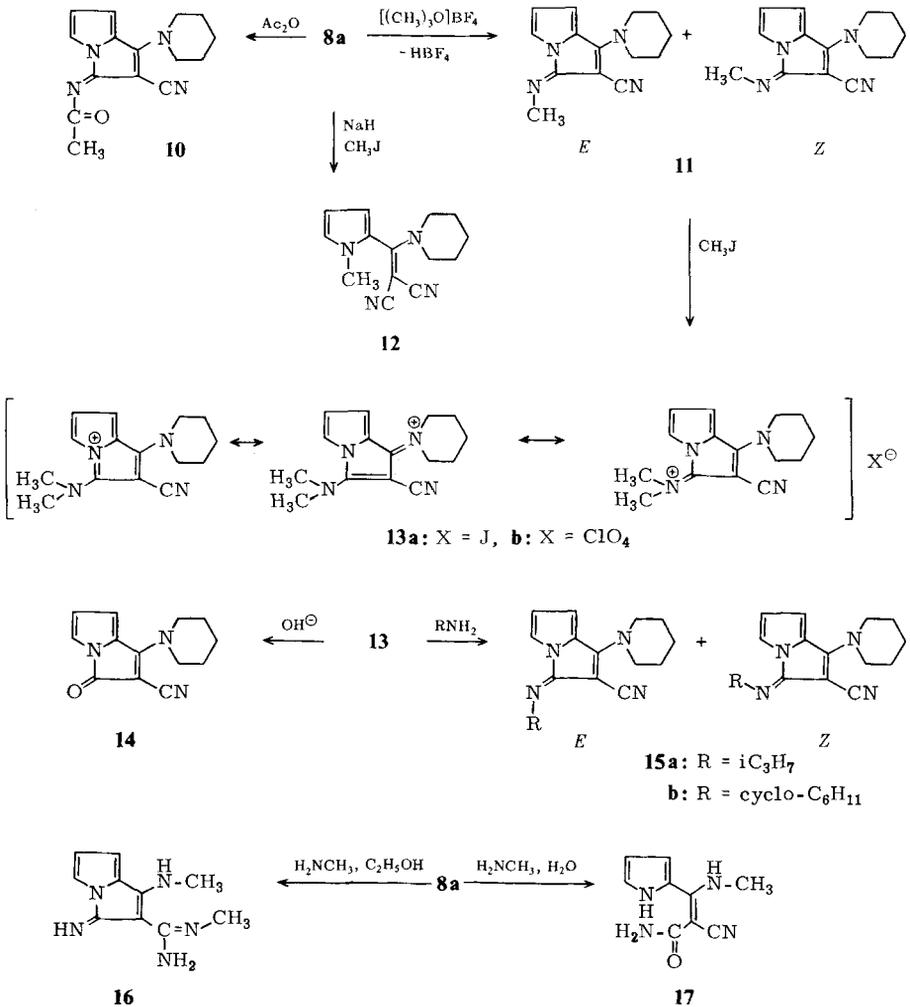
Wie schon *Agosta*<sup>11)</sup> und danach *Flitsch*<sup>10)</sup> beobachtet haben, zeichnen sich Pyrrolizine durch eine UV-Absorption oberhalb 400 nm aus, während die Pyrrolvorstufen unterhalb 400 nm absorbieren. Diese mit dem Ringschluß **4**  $\rightarrow$  **8** verbundene, stark bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV-Bande wird auch von unseren Ergebnissen (vgl. Tabellen 1 und 2) bestätigt. Zusätzlich zu dieser „Cyclisierungsbande“ weisen einige 3-Imino-3*H*-pyrrolizine wie **8c** und **8d** noch eine stark bathochrom verschobene Vorbande bei 536 nm bzw. 550 nm auf, die für die rote Farbe der genannten Verbindungen verantwortlich ist.

### (Dialkylimino)-(3*H*-pyrrolizinylden)ammoniumsalze **13**

Die Iminogruppe in **8** ist elektrophil angreifbar und läßt sich mit Acetanhydrid zu **10** acylieren oder mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat zu **11** methylieren, wie wir am Beispiel von **8a** zeigen konnten. Dabei fällt das 3-Methylimino-3*H*-pyrrolizin **11** als *E/Z*-Isomerenmischung an, das in überschüssigem Methyljodid das Dimethylimoniumjodid **13a** oder nach Zugabe von Perchlorsäure das Dimethylimonium perchlorat **13b** liefert. Das Salz **13a** ist auch direkt in etwas geringerer Ausbeute aus **8a** und Methyljodid in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat zugänglich. Setzt man hingegen Natriumhydrid als Hilfsbase ein, so erfolgt Ringöffnung unter Bildung des *N*-Methylpyrrols **12**.

Das orangefarbene Imoniumsalz **13** wird am C-3 erwartungsgemäß sehr leicht von Nucleophilen angegriffen. Mit Wasser in Gegenwart katalytischer Mengen Base entsteht das Keton **14**, während sich mit primären aliphatischen Aminen die 3-(Alkylimino)-3*H*-pyrrolizine **15** bilden. Im Vergleich dazu gelang uns die direkte alkalische Verseifung von **8a** zu **14** nicht, da die 3-Imino-3*H*-pyrrolizine **8** gegen wäßrige Basen ungewöhnlich stabil sind. Auch ließ sich die 3-Iminogruppe in **8a** nicht direkt durch Erwärmen mit primären aliphatischen Aminen gegen eine Alkyliminogruppe austauschen. Mit Methylamin in siedendem Äthanol wird lediglich der Piperidinsubstituent am C-1 ausgetauscht und ein weiteres Methylamin an die Nitrilgruppe addiert unter Bildung von **16**; mit wäßriger Methylamin-Lösung entsteht hingegen das offenkettige **17**.

Tabelle 3 faßt die wichtigsten spektroskopischen Daten der in diesem Abschnitt beschriebenen 3*H*-Pyrrolizine zusammen. Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11**, **15a** und **15b** gestattet die *E/Z*-Zuordnung und eine Aussage über das Verhältnis der geometrischen Isomeren. Das *N*-Methylsignal des *E*-Isomeren von **11** liegt im Anisotropiefeld der Nitrilgruppe und sollte im Vergleich zu dem des *Z*-Isomeren bei tieferem Feld zur Resonanz kommen. Die Verschiebungsdifferenz beträgt 0.13 ppm. Gleichzeitig erscheint das Proton am C-5 des *E*-Isomeren um 0.30 ppm bei höherem Feld. Das Verhältnis beträgt 40% *Z*:60% *E*. Kalottenmodelle zeigen, daß mit zunehmender Raumerfüllung des Iminosubstituenten die sterisch weniger gehinderte *E*-Form begünstigt werden sollte. In Übereinstimmung hiermit ließ sich das *Z*-Isomer



bei **15b** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur noch andeutungsweise erkennen, während das Verhältnis bei **15a** ca. 15% *Z*:85% *E* beträgt. Mißt man **11** bei steigender Temperatur in [D<sub>6</sub>]DMSO, so beobachtet man Signalkoaleszenz der beiden *N*-Methylgruppen bei 130.5°C.

Im Vergleich zu dem 3-Imino-3*H*-pyrrolizin **8a** ist das 5-Proton des 3*H*-Pyrrolizindimethylimoniumkations **13** um 0.45 ppm und das 7-Proton um 0.7 ppm zu tieferem Feld verschoben. Diese Beobachtung stützt die für das Kation **13** formulierte Delokalisierung der positiven Ladung über die drei basischen Zentren im Sinne der angegebenen Grenzformeln. Demzufolge sollte zwischen C-3 und der Dimethylaminogruppe nur eine partielle Doppelbindung vorhanden sein. Tatsächlich weist das unter Normalbedingungen (bei ca. 40°C) aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO) von **13a** lediglich ein Singulett bei δ = 3.7 ppm für beide *N*-Methylgruppen auf. Aus der

Tabelle 3. Spektroskopische Daten der 1-Piperidino-3*H*-pyrrolizine **10**, **11**, **13a**, **14a** und **15**

	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] C=N C=O, C=N C=CΔ <sup>1,2</sup> , C=C-Pyrrol	UV (Methanol) λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)		1H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO), δ-Werte [ppm]			7-H J <sub>6,7</sub> [Hz]
				3-R	5-H J <sub>5,7</sub> [Hz]	6-H J <sub>5,6</sub> [Hz]	
<b>10</b>	2195	—	3.9 (m)	2.23 (s)	7.33 (q)	6.41 (q)	6.87 (q)
	1705, 1660 1585, 1545	—	1.71 (m)	—	1.0	3.0	3.8
<b>11</b>	2192, 2178	240.4 (4.33)	3.83 (m)	3.43 (s)	7.27 (q)	6.3 (q)	6.67 (q)
	1667 (C=N) 1575, 1534	291 (4.26), 318.5 (4.31) 444 (3.41)	<i>E</i> 1.63 (m) <i>Z</i> 3.83 (m) <i>Z</i> 1.63 (m)	3.30 (s)	7.55 (q)	3.0 6.43 (q) 2.9	3.7 6.67 (q) 3.7
<b>13a</b>	2205	300.5 (4.26), 324.5 (4.32)	4.07 (m)	3.70 (s)	8.0 (q)	6.8 (q)	7.43 (q)
	1625 (C=N) 1560	444 (3.51)	1.8 (m)	—	—	—	—
<b>14</b>	2195	237.5 (4.37)	3.97 (m)	—	7.40 (q)	6.43 (q)	6.95 (q)
	1715 (C=O) 1615, 1595, 1540	277.5 (4.15), 302 (4.27) 421 (3.38)	1.77 (m)	—	—	—	—
<b>15a</b>	2179	—	3.87 (m)	1.19 (d)	7.30 (q)	6.33 (q)	6.67 (q)
	1655 (C=N) 1590, 1540	—	<i>E</i> 1.70 (m) <i>Z</i> 3.87 (m) <i>Z</i> 1.70 (m)	4.47 (sp <sup>t</sup> ) 1.19 (d) 4.47 (sp <sup>t</sup> )	1.0 7.50 (q) 1.0	2.8 6.45 (q) 2.8	3.8 6.67 (q) 3.8
<b>15b</b>	2180	—	3.87 (m)	≈4.0 (m)	7.25 (q)	6.30 (q)	6.60 (q)
	1655 (C=N) 1580, 1538	—	<i>E</i> 1.70 (m)	1.53 (m)	1.0	2.8	3.8

maximalen Aufspaltung der Methylsignale von 4.5 Hz bei tiefer Temperatur und ihrer Koaleszenz bei 20.3°C (in CDCl<sub>3</sub>) errechnet sich für die Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 15.8$  kcal/mol.

Die Methylierung der 3-Iminogruppe von **8a** zur Methyliminogruppe in **11** und zur Dimethyliminoniumgruppe in **13** hat keinen nennenswerten Einfluß auf Lage und Intensität der drei längstwelligen Absorptionsbanden (s. Tabelle 3). Von daher ist **13** kaum als ein typisches Azapentalen anzusehen; es stellt offenbar nur ein Pyrrol mit einer ankondensierten vinylogenen Amidiminiumgruppe dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten; IR-Spektren: PE 221 und PE 255 der Fa. Perkin Elmer, UV-Spektren: PMQII der Fa. Zeiss, Oberkochen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: A 60-A und T 60 der Fa. Varian (Tetramethylsilan als innerer Standard). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

(*Piperidino*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4a**). — Zu 20 ml einer ätherischen Grignard-Lösung aus 6.00 g (55 mmol) Äthylbromid werden unter Stickstoff 3.35 g (50 mmol) Pyrrol in 10 ml trockenem Äther getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung kocht man noch 0.5 h unter Rückfluß, fügt unter gutem Rühren teilweise 5.20 g (25 mmol) 2-Cyan-3-methylthio-3-piperidinoacrylnitril<sup>13</sup>) als gesättigte benzolische Lösung hinzu, läßt 10 h bei 50°C stehen und neutralisiert bei 0°C mit verd. Salzsäure unter Zugabe von Eiswürfeln. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Schicht noch 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit stark verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute 3.4 g (60%) farblose Kristalle (aus Benzol) mit Schmp. 112–113°C.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (226.3) Ber. C 69.01 H 6.24 N 24.76 Gef. C 68.63 H 6.20 N 24.47

(*Morpholino*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4b**). — Herstellung aus 5.25 g (25 mmol) 2-Cyan-3-methylthio-3-morpholinoacrylnitril analog **4a**. Abweichend davon werden die beim Neutralisieren ausfallenden Kristalle abgesaugt, getrocknet, mit Chloroform zur Entfernung des nicht umgesetzten Acrylnitrils extrahiert und aus Aceton oder Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.35 g (41%) farblose Kristalle mit Schmp. 167°C.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (228.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 24.55 Gef. C 63.31 H 5.41 N 25.05

Di-(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4c**). — Herstellung aus 4.25 g (25 mmol) 2-Cyan-3,3-bis(methylthio)acrylnitril<sup>14</sup>) analog **4a**, wobei jedoch lediglich 20 min auf 50°C erwärmt wird. Ausbeute 3.05 g (59%) gelbe Kristalle (aus Chloroform/Petroläther = 40–60°C) mit Schmp. ca. 95°C (Zers.)<sup>15</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (208.2) Ber. C 69.22 H 3.88 N 26.91 Gef. C 69.34 H 3.66 N 26.55

(*Methylthio*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4d**). — Abweichend zur Herstellung von **4a** wird eine gut gerührte Lösung von 4.20 g (25 mmol) 3-Äthoxy-2-cyan-3-methylthioacryl-

<sup>13</sup> H. Eilingsfeld und L. Möbius, Chem. Ber. **98**, 1293 (1965); D. Borrmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 437, Thieme, Stuttgart 1968.

<sup>14</sup> K. A. Jensen und L. Henriksen, Acta Chem. Scand. **22**, 1107 (1968).

<sup>15</sup> In diesem Temperaturbereich cyclisiert **4c** unter partieller Zersetzung zu **8c**.

nitril<sup>16)</sup> in 50 ml trockenem Benzol bei 0°C unter Stickstoff möglichst schnell mit 50 mmol Pyrrol-Grignard-Reagenz in 30 ml Äther versetzt. Nach 1.5 h wird wie für **4a** aufgearbeitet. Ausbeute 1.85 g (39%) gelbe Kristalle (aus Benzol/Petroläther = 40–60°C) mit Schmp. 109–113°C.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (189.2) Ber. C 57.14 H 3.73 N 22.21 Gef. C 56.88 H 3.73 N 21.87

(*Phenyl*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4e**). — Abweichend zur Herstellung von **4a** werden 50 mmol Pyrrol-Grignard-Reagenz mit 5.00 g (25 mmol) einer ätherischen Lösung von 2-Cyan-3-methylthio-3-phenylacrylnitril<sup>16)</sup> bei 0°C versetzt. Nach weiteren 5 h bei 0°C neutralisiert man wie für **4a**, filtriert die ausgefallenen gelben Kristalle ab und kristallisiert sie aus Benzol um. Ausbeute 2.14 g (39%) mit Schmp. 182°C (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (219.3) Ber. C 76.70 H 4.14 N 19.17 Gef. C 76.86 H 4.21 N 19.42

(*Methyl*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4f**). — 6.55 g (60 mmol) 2-Acetylpyrrol und 7.95 g (120 mmol) Malodinitril werden mit 0.48 g Ammoniumacetat, 1.5 ml Eisessig und 200 ml Benzol 24 h am Wasserabscheider gekocht, wobei man stündlich weiteres Ammoniumacetat und nach 5 h weitere 2.0 g Malodinitril zusetzt. Dann wird mit Wasser ausgeschüttelt und die getrocknete Benzolphase i. Vak. bei 40°C eingengt, bis sich auf Anreiben gelbe Kristalle abscheiden. Diese werden nach dem Waschen mit Benzol aus Ligroin (100–140°C) umkristallisiert. Ausbeute 0.57 g (6%) mit Schmp. 138°C.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (157.2) Ber. C 68.77 H 4.49 N 26.74 Gef. C 68.37 H 4.36 N 27.00

(*Benzyl*)(2-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**4g**). — Abweichend zur Herstellung von **4a** wird eine gut gerührte, gesättigte benzolische Lösung von 5.35 g (25 mmol) 3-Benzyl-2-cyan-3-methylthioacrylnitril<sup>16)</sup> bei 0°C mit 50 mmol Pyrrol-Grignard-Reagenz in 30 ml Äther versetzt. Nach 2 h wird wie für **4a** aufgearbeitet. Ausbeute 2.05 g (35%) gelbe Nadeln (aus Benzol) mit Schmp. 156–158°C.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (233.3) Ber. C 77.23 H 4.75 N 18.01 Gef. C 77.53 H 4.32 N 18.18

(*Piperidino*)(1-pyrrolyl)methylenmalodinitril (**5**). — Zu 50 mmol Pyrrol-Grignard-Reagenz in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran (dargestellt wie unter **4a**) werden unter Rühren in der Siedehitze 5.25 g (25 mmol) 2-Cyan-3-methylthio-3-morpholinoacrylnitril<sup>13)</sup> in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß werden die ausgefallenen, farblosen Kristalle abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 4.6 g (80%) mit Schmp. 219°C. — IR (KBr): 2217, 2193 (C≡N), 1575, 1531, 1477, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 7.2 (2-H, 5-H; t), 6.45 (3-H und 4-H; t), 3.45 und 3.7 ppm (Morpholin-H; m).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (228.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 24.55 Gef. C 63.40 H 5.54 N 25.04

2-Cyan-3-piperidino-3-(1-pyrrolyl)acrylsäure-methylester als *Z*-Isomer **6** und *E*-Isomer **7**: Herstellung aus 6.0 g (25 mmol) 2-Cyan-3-methylthio-3-piperidinoacrylsäure-methylester<sup>17)</sup> analog zu **4a**. Ausbeute 2.95 g (46%) farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther) mit Schmp. 162°C als Gemisch aus 3 Teilen **6** und 2 Teilen **7**. — IR (KBr): 2198 (C≡N), 1695 (C=O), 1565, 1535, 1480, 1455 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.95 (2-H von **6**; t), 6.75 (2-H von **7**; t), 6.4 (3-H von **6** und **7**; m), 3.80 und 3.63 (OCH<sub>3</sub>; s); 3.3 und 1.75 ppm (Piperidin-H; s, breit).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (259.3) Ber. C 64.84 H 6.61 N 16.21 Gef. C 64.93 H 6.43 N 15.82

3-Imino-1-piperidino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (**8a**). — 2.26 g (10 mmol) **4a** werden in wenig siedendem Äthanol gelöst und mit 1–2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 5 min läßt

<sup>16)</sup> K. Hartke und L. Peshkar, Arch. Pharm. (Weinheim) **301**, 601 (1968).

<sup>17)</sup> Y. Kuwayama und S. Kataoka, Yakugaku Zasshi **85**, 387 (1965) [C. A. **63**, 8342 (1965)].

man erkalten und kristallisiert das ausgefallene 3H-Pyrrolizin aus Äthanol um. Ausbeute 2.05 g (90%) gelbe Kristalle mit Schmp. 176°C.

$C_{13}H_{14}N_4$  (226.3) Ber. C 69.00 H 6.24 N 24.76 Gef. C 69.08 H 5.90 N 24.97

**3-Imino-1-morpholino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8b).** — Herstellung aus **4b** analog **8a**. Das Produkt kristallisiert aus Methanol mit 1 mol Kristallwasser in Form gelber Kristalle. Ausbeute 2.09 g (85%); Schmp. 157°C.

$C_{12}H_{12}N_4O \cdot H_2O$  (246.3) Ber. C 58.53 H 5.73 N 22.75 Gef. C 58.52 H 5.78 N 22.90

**3-Imino-1-(2-pyrrolyl)-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8c).** — Herstellung aus **4c** analog **8a**, jedoch ohne Piperidinzusatz. Ausbeute 1.87 g (90%) rote Nadeln; nach Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 192°C (Zers.).

$C_{12}H_8N_4$  (208.2) Ber. C 69.22 H 3.87 N 26.91 Gef. C 68.92 H 4.21 N 26.71

**3-Imino-3-methylthio-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8d).** — 1.89 g (10 mmol) **4d** werden in wenig wasserfreiem Triäthylamin 10–20 s gekocht; dann wird heiß filtriert. Die nach dem Erkalten ausgefallenen rotorangen Kristalle werden aus Benzol/Petroläther (40–60°C) umkristallisiert. Ausbeute 1.14 g (65%); Schmp. 113°C.

$C_9H_7N_3S$  (189.2) Ber. C 57.14 H 3.73 N 22.21 Gef. C 57.08 H 3.80 N 22.39

**3-Imino-1-(2-pyrrolidinyl)-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8f).** — 1.89 g (10 mmol) **4d** oder **8d** werden in wenig siedendem Äthanol gelöst und mit 0.78 g (11 mmol) Pyrrolidin versetzt. Nach 5 min läßt man erkalten und kristallisiert den ausgefallenen Niederschlag aus Äthanol um. Ausbeute 1.7 g (80%) gelbe Kristalle mit Schmp. 193°C.

$C_{12}H_{12}N_4$  (212.3) Ber. C 67.91 H 5.70 N 26.40 Gef. C 68.23 H 5.68 N 26.83

**1-Cyclohexylamino-3-imino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8g).** — Herstellung aus **4d** oder **8d** mit Cyclohexylamin analog **8f**. Die kalte äthanolische Lösung wird mit Petroläther versetzt und der Niederschlag aus Benzol/Petroläther (40–60°C) umkristallisiert. Ausbeute 0.72 g (30%) gelbe Kristalle mit Schmp. 203°C.

$C_{14}H_{16}N_4$  (240.3) Ber. C 69.97 H 6.71 N 23.32 Gef. C 70.12 H 7.12 N 23.74

**3-Imino-1-isopropylamino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (8h).** — 1.89 g (10 mmol) **4d** oder **8d** werden in wenig siedendem Tetrahydrofuran gelöst und mit 1.18 g (20 mmol) Isopropylamin versetzt. Nach 10 min dampft man i. Vak. ein, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Die getrocknete Chloroformphase wird mit Petroläther versetzt und der Niederschlag aus Chloroform/Petroläther (40–60°C) umkristallisiert. Ausbeute 0.16 g (8%) gelbe Kristalle mit Schmp. 205°C.

$C_{11}H_{12}N_4$  (200.2) Ber. C 65.98 H 6.04 N 27.98 Gef. C 65.70 H 6.05 N 28.31

**3-Amino-1-benzyliden-1H-pyrrolizin-2-carbonitril (9).** — Herstellung aus **4g** analog **8a**. Die heiße äthanolische Lösung wird bis zur schwachen Trübung tropfenweise mit Wasser versetzt. Ausbeute 2.10 g (90%) gelbe Kristalle (aus Benzol) mit Schmp. 142°C.

$C_{15}H_{11}N_3$  (233.3) Ber. C 77.23 H 4.75 N 18.01 Gef. C 76.91 H 4.50 N 17.79

**2-Cyan-1-piperidino-3H-3-pyrrolizinyldenacetamid (10).** — 1.13 g (5 mmol) **8a** werden in 10 ml Acetanhydrid 1 min auf 70°C erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Das ausfallende rote Öl wird nach einiger Zeit fest und läßt sich aus Äthanol oder Benzol umkristallisieren. Ausbeute 1.20 g (90%) orangegelbe Kristalle (aus Äthanol) mit Schmp. 135.5°C.

$C_{15}H_{16}N_4O$  (268.3) Ber. C 67.15 H 6.01 N 20.88 Gef. C 67.19 H 6.02 N 21.16

*3-Methylimino-1-piperidino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (11)*. — Zu einer Suspension von 0.82 g (5.5 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 4 ml wasserfreiem Methylen-dichlorid getropft. Nach 2 h fügt man absol. Äther zu, filtriert die ausgefallenen Kristalle ab, löst sie in Wasser, unterschichtet mit Chloroform, macht mit verd. Natronlauge alkalisch und rührt ca. 15 min bis zur Klärung der wäßrigen Phase. Die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und Wasser gewaschene organische Phase hinterläßt nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ein zähes, braunes Öl, das langsam durchkristallisiert. Ausbeute 1.0 g (83%) gelbe Kristalle (aus Cyclohexan) mit Schmp. 112°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (240.3) Ber. C 69.98 H 6.71 N 23.31 Gef. C 70.01 H 6.79 N 22.90

(*N-Methyl-2-pyrrolyl*)(*piperidino*)*methylenmalodinitril (12)*. — 1.13 g (5 mmol) **8a** werden mit 0.13 g (5 mmol) Natriumhydrid in überschüssigem Methyljodid suspendiert und 48 h gerührt. Nach dem Filtrieren dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Ausbeute 1.14 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 131°C. — IR (KBr): 2205, 2187 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1535 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1480, 1450  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.73$  ( $\text{CH}_3$ ; s), 3.6 und 1.73 (Piperidin-H; s, breit), 6.55 (3-H; q), 6.30 (4-H; q), 6.95 (5-H; q);  $J_{3,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 2.8$ ,  $J_{3,5} = 1.7$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (240.3) Ber. C 69.98 H 6.71 N 23.31 Gef. C 70.44 H 6.97 N 23.02

(*Dimethyl*)(*2-cyan-1-piperidino-3H-pyrrolizin-3-yliden*)*ammonium-jodid (13a)*.

a) 1.13 g (5 mmol) **8a** und 0.8 g wasserfreies Kaliumcarbonat werden in wenig Methyljodid 5 Tage bei 30°C gerührt. Nach Eindampfen löst man den Rückstand in Methylen-dichlorid, versetzt die klare Lösung mit Äther und kristallisiert den Niederschlag aus Äthanol um. Ausbeute 1.25 g (66%) orangefarbene Nadeln mit Schmp. 219°C.

b) 1.20 g (5 mmol) **11** werden in überschüssigem Methyljodid 12 h bei 30°C gerührt. Nach dem Eindampfen kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol um. Ausbeute 1.65 g (87%) orangefarbene Nadeln mit Schmp. 219°C, die laut IR-Spektrum mit dem Produkt nach a) identisch sind. Zur Analyse wurde das Perchlorat **13b** hergestellt.

(*Dimethyl*)(*2-cyan-1-piperidino-3H-pyrrolizin-3-yliden*)*ammonium-perchlorat (13b)*. — Eine äthanolische Lösung von **13a** wird bei Raumtemp. mit 70proz. Perchlorsäure versetzt und der Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert. Goldgelbe Nadeln mit Schmp. 218–219°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_4$  (354.8) Ber. C 50.78 H 5.40 Gef. C 50.88 H 5.24

*3-Oxo-1-piperidino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (14)*. — 0.76 g (2 mmol) **13a** werden in Wasser gelöst; die Lösung wird mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht. Das abgeschiedene rote Öl schüttelt man mit Chloroform aus und kristallisiert den Rückstand der Chloroformphase aus Benzol/Petroläther (40–60°C) um. Ausbeute 0.25 g (56%) gelbe Nadeln mit Schmp. 149–150°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  (227.3) Ber. C 68.71 H 5.77 N 18.49 Gef. C 68.80 H 5.88 N 18.22

*3-Isopropylimino-1-piperidino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (15a)*. — 0.76 g (2 mmol) **13a** werden unter leichtem Erwärmen in wenig wasserfreiem Isopropylamin gelöst und tropfenweise mit Wasser versetzt. Die ausgefallenen Kristalle kristallisiert man aus Äthanol/Wasser um. Ausbeute 0.48 g (90%) gelbe Nadeln mit Schmp. 92°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (268.4) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.29 H 7.74 N 21.22

*3-Cyclohexylimino-1-piperidino-3H-pyrrolizin-2-carbonitril (15b)*. — Herstellung aus **13a** analog **15a** mit wasserfreiem Cyclohexylamin. Ausbeute 0.59 g (95%) gelbe Kristalle (aus Äthanol) mit Schmp. 145–147°C.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4$  (308.4) Ber. C 73.99 H 7.84 N 18.17 Gef. C 74.09 H 7.88 N 18.04

*3-Imino-1-methylamino-3H-pyrrolizin-2-(N<sup>2</sup>-methylamidin) (16)*. — Durch eine Suspension von 0.45 g (2 mmol) **8a** in siedendem Äthanol wird 1 h Methylamin geleitet. Nach weiteren 2 h läßt man auf Raumtemp. abkühlen und dampft nach 24 h i. Vak. ein. Der Rückstand liefert 0.16 g (40%) gelbe Nadeln (aus Äthanol/Petroläther = 40–60°C) mit Schmp. 141°C. — IR (KBr): 3445, 3280, 3265 (NH), 1580–1660 (breit), 1540, 1510 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.85 und 3.30 (CH<sub>3</sub>; s), 6.3 (6-H, 7-H; m), 7.5 (5-H; q), 8.0 ppm (NH, breit).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub> (203.2) Ber. C 59.09 H 6.45 N 34.46 Gef. C 58.70 H 6.57 N 34.60

*2-Cyan-3-methylamino-3-(1-pyrrolyl)acrylsäureamid (17)*. — Eine Suspension von 0.45 g (2 mmol) **8a** in 40proz. wäßriger Methylamin-Lösung wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach 48 h bei Raumtemp. kristallisiert man den Niederschlag aus Dimethoxyäthan/Petroläther (40–60°C) um. Ausbeute 0.25 g (65%) farblose Nadeln mit Schmp. 244–245°C. — IR (KBr): 3470, 3345, 3250 (NH), 2188 (C≡N), 1650, 1615, 1537, 1495 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.89 (CH<sub>3</sub>, s; breit), 6.15 (4-H; m), 6.9 (3-H; m), 7.10 (5-H; m), 8.1, 9.0, 11.25 (NH; s, breit) im Verhältnis 2:1:1.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (190.2) Ber. C 56.83 H 5.30 N 29.46 Gef. C 56.51 H 5.47 N 29.34

[36/74]