

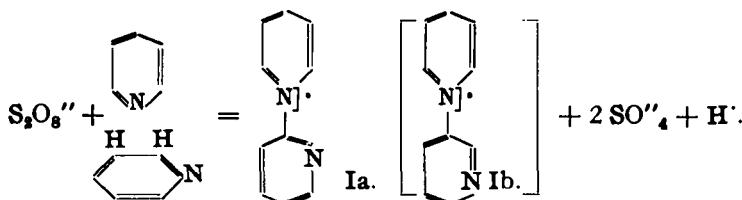
349. Paul Baumgarten: Über 3-Pyridyl-pyridinium-salze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli 1936.)

Wie vor kurzem¹⁾ berichtet wurde, entsteht bei der Autoxydation wäßriger Sulfit-Lösungen in Gegenwart von Pyridin durch die dabei eintretende oxydative Verkettung von je 2 Molekülen Pyridin ein Gemisch von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salz (Ia und Ib). Ein Salz des 2-Pyridyl-pyridiniums war in präparativem Ausmaß bereits früher²⁾ bei der Oxydation von Pyridin mittels Kaliumpersulfats in wäßriger Lösung erhalten und in Gestalt des Monoperchlorates isoliert worden. Die Auffindung eines Salzes des bis dahin unbekannten 3-Pyridyl-pyridiniums in einer sich autoxydierenden Lösung von Sulfit in wäßrigem Pyridin ließ nun auch nach einem solchen in der Lösung suchen, die sich bei der Oxydation von Pyridin mit Persulfat ergibt. Es wurde tatsächlich hierin gefunden. Nach Abscheidung von 2 Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat konnte aus dessen Mutterlauge noch ein leichter lösliches Salz in geringerer Ausbeute (ungefähr 20—25 % von der Menge des 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorates) gewonnen werden, das sich als ein Diperchlorat des gesuchten 3-Pyridyl-pyridiniums erwies.

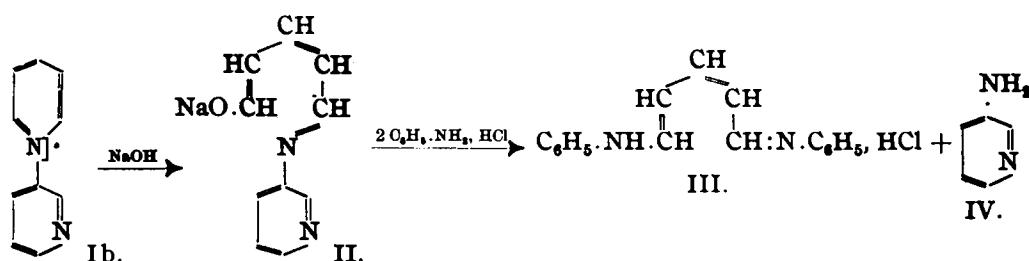
Nach diesen Ergebnissen führt also die Oxydation von Pyridin mit Persulfat ebenso wie die mit dem bei der Sulfit-Autoxydation entstehenden Zwischenprodukt zu einem Gemisch von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salz. Ohne besondere Annahmen über den Reaktionsmechanismus zu machen, können wir den Oxydations-Vorgang durch folgendes Schema wiedergeben:



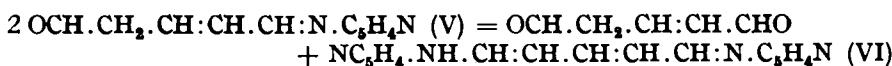
Beweisend für die Konstitution eines 3-Pyridyl-pyridinium-salzes sind in erster Linie die Ergebnisse der Aufspaltung mit Alkalilauge und weiterhin mit Anilin und Salzsäure. Ganz ähnlich wie 2-Pyridyl-²⁾ oder 4-Pyridyl-pyridinium-salze³⁾ werden auch 3-Pyridyl-pyridinium-salze durch Alkalilagen hydrolytisch gespalten. Hierbei bildet sich zunächst gemäß Schema Ib → II eine Verbindung II, die allerdings nicht gefaßt werden kann. Man setzt sie gleich mit Anilin und Salzsäure um und erhält Glutaconaldehyd-dianil-Hydrochlorid (III) und 3-Amino-pyridin (IV).

Für die als Zwischenprodukt auftretende Verbindung II ist noch folgende Umsetzung charakteristisch. Spaltet man 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat mit Natronlauge auf und gibt zu der entstandenen intensiv roten Lösung konz. Salzsäure, so fällt nicht, wie erwartet, der dem Natrium-

¹⁾ P. Baumgarten, B. 69, 229 [1936].²⁾ P. Baumgarten u. E. Dammann, B. 66, 1633 [1933].³⁾ E. Koenigs u. H. Greiner, B. 64, 1049 [1931].

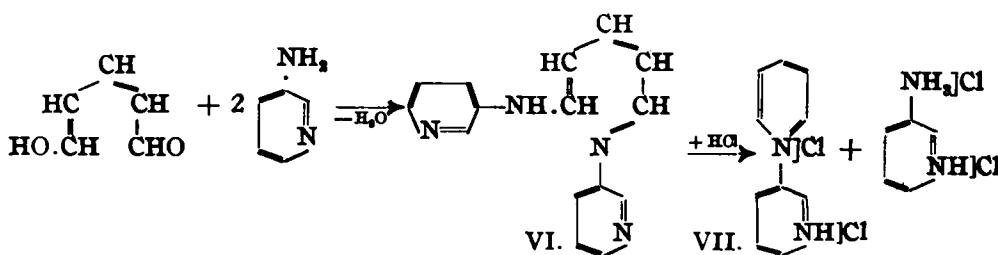


salz (II) entsprechende freie Aldehyd (V) — s. die folgende Reaktionsgleichung — aus, sondern dieser (oder auch das Natriumsalz) reagiert mit einem zweiten Molekül nach der Gleichung:



unter Bildung von 5-(β-Pyridyl-amino)-1-(β-pyridyl-imino)-2,4-pentadien (VI), das als gemischtes Salz mit 1 Mol. Perchlorsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoff in roten Nadeln auskristallisiert. Dieses Salz kann auch aus Perchlorsäure und dem unten beschriebenen, auf eindeutigem Wege hergestellten Trihydrochlorid der gleichen Base erhalten werden.

Ein weiterer Beweis für die Konstitution der 3-Pyridyl-pyridinium-salze ist durch ihre Synthese aus Glutaconaldehyd und 3-Amino-pyridin, die auch ihr bestes präparatives Herstellungsverfahren ist, gegeben. *enol*-Glutaconaldehyd reagiert mit 3-Amino-pyridin in salzsaurer Lösung (s. Schema) zunächst unter Bildung eines Trihydrochlorides des 5-(β-Pyridyl-amino)-1-(β-pyridyl-imino)-2,4-pentadiens (VI); diese Verbindung spaltet beim Erhitzen ihrer sauren (am besten salzsauren) Lösung leicht 1 Mol. 3-Amino-pyridin im Sinne von VI → VII ab und geht unter Ringschluß in ein 3-Pyridyl-pyridinium-salz über:



Durch Natronlauge wird Pyridyl-amino-pyridyl-imino-pentadien-Hydrochlorid wieder zu Glutaconaldehyd und 3-Amino-pyridin aufgespalten. Anilin und Salzsäure führen es unter Abspaltung von 3-Amino-pyridin in Glutaconaldehyd dianil Hydrochlorid über.

Die 3-Pyridyl-pyridinium-salze stehen bezüglich ihrer Eigenschaften zwischen den 2-Pyridyl- und 4-Pyridyl-pyridinium-salzen³⁾. In ihrer Fähigkeit zur Salzbildung schließen sie sich letzteren an. Wie diese bilden sie bei Gegenwart von genügend Säure Salze mit zwei Säure-Äquivalenten, im Gegensatz zu den 2-Pyridyl-pyridinium-salzen, die nur ein Äquivalent Säure zu binden vermögen. Doch wird bei den 3-Pyridyl-

pyridinium-salzen die vom Stickstoff des Pyridyl-Restes gebundene Säure verhältnismäßig leicht abgegeben. In ihren sonstigen Eigenschaften nähern sie sich aber mehr den 2-Pyridyl-pyridinium-salzen. Das gilt vor allem bezüglich ihrer Beständigkeit gegenüber gewissen ringspaltenden Mitteln. Während die 4-Pyridyl-pyridinium-salze schon durch Anilin (zum Glutaconaldehyd-dianil) aufgespalten werden, werden 3-Pyridyl- wie 2-Pyridyl-pyridinium-salze davon kaum angegriffen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat durch Oxydation von Pyridin mit Kaliumpersulfat.

Man erhielt, wie a. a. O. beschrieben, 15 ccm Pyridin, 50 ccm Wasser und 10.8 g Kaliumpersulfat auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 1½ Stdn. und arbeitete auch die Versuchslösung im großen und ganzen in der angegebenen Weise auf, wobei immer 6 Ansätze zusammen weiterbehandelt wurden. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Kaliumsulfates wurde freies Pyridin ausgeäthert, noch in Lösung verbliebenes Sulfat in der Siedehitze mit Bariumchlorid unter Zusatz von Tierkohle gefällt, das Filtrat stark eingeeigt und, nachdem mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht war, dadurch in Freiheit gesetztes Pyridin sorgfältig ausgeäthert. Die wäsr. Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, unter Zusatz von Tierkohle zur Trockne verdampft und der fein zerriebene Rückstand 7-mal mit absol. Alkohol in der Siedehitze extrahiert. Aus den vereinigten und filtrierten Auszügen verdampfte man den Alkohol, nahm den Rückstand wieder in absol. Alkohol auf, filtrierte und engte bis zum Verschwinden des Alkohols ein. Der Rückstand wurde mit 50 ccm 20-proz. Perchlorsäure behandelt und das auskristallisierende Salz nach einigem Stehenlassen, zuletzt auf Eis, abgesaugt. Man erhielt um 8.5 g einer gegen 200° schmelzenden Fraktion (I), die hauptsächlich aus 2-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat bestand. Das Filtrat ergab beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine 2. Krystallisation (rund 3 g) vom Schmp. um 245° (Fraktion II), die größtenteils 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat enthielt. In der Mutterlauge ließen sich, auch wenn die Oxydation von Pyridin mit ammoniak-freiem Persulfat durchgeführt wurde, noch Spuren von Ammoniak (oder Ammin) erkennen, ohne daß eine sichere Identifizierung gelang. Fraktion I wurde unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und lieferte reines 2-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat, das man nach mehrmaligem Umlösen im Beisein von Tierkohle in farblosen, langen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 211.5—212.5°⁴⁾ erhielt. In dem Filtrat der umgelösten Fraktion I brachte man durch genügend starkes Einengen zunächst das gelöste 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat zur Abscheidung; nach weiterem Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation konnte dann noch etwas unreines 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat (0.12 g) gewonnen werden. Bei anderen Versuchen wurden von diesem hier wesentlich größere Mengen gefunden, dann war allerdings auch Fraktion I größer und Fraktion II entsprechend kleiner. Die Gesamtmenge des unreinen 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorates wurde unter Zusatz von Tierkohle und wenig Perchlorsäure 2-mal umgelöst und ergab etwa die Hälfte an reinem Salz.

⁴⁾ P. Baumgarten u. E. Dammann, a. a. O.; der dort mit 214° angegebene Schmp. ist zu korrigieren.

3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat bildet lange, feine Nadeln vom Schmp. 277.5—280° (vorheriges Sintern, geringe Zers.). Krystallisiert man aus reinem Wasser um, so erniedrigt sich der Schmp. etwas, offenbar wegen geringer hydrolytischer Spaltung. Das Perchlorat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Auch aus Methanol kann das Diperchlorat umgelöst werden. Beim Kochen mit Alkohol, worin es löslich ist, tritt Zersetzung zum Monoperchlorat (s. daselbst) ein.

$C_{10}H_{10}N_3(ClO_4)_2$ (357.02). Ber. C 33.61, H 2.82, N 7.85, ClO_4 55.71.
Gef. „, 33.74, „, 2.84, „, 7.53, „, 55.59.

Darstellung von 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat aus Glutaconaldehyd und 3-Amino-pyridin.

5-(β -Pyridyl-amino)-1-(β -pyridyl-imino)-2,4-pentadien-Trihydrochlorid, $NC_6H_4.NH.CH:CH.CH:CH.CH:N.C_6H_4N$, 3 HCl: 1.56 g Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes⁵⁾, gelöst in 50 ccm Methanol, werden mit einer Lösung von 1.9 g 3-Amino-pyridin⁶⁾ in 13 ccm 24-proz. Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich tiefrot und nach wenigen Augenblicken beginnt sich das Trihydrochlorid als rotviolettes Krystallpulver auszuscheiden. Man läßt etwa $\frac{1}{3}$ Stde. auf Eis stehen, saugt ab, wäscht mit eiskaltem Methanol nach und trocknet im Vakuumexsiccator. Ausbeute 3.4 g, d. s. rund 92% d. Th. Die Substanz ist besonders in heißem Methanol löslich, weniger löslich in Alkohol; auch Eisessig löst in der Kälte nur wenig. Dagegen löst sie sich in kaltem Wasser leicht auf und kann aus dieser Lösung durch konz. Salzsäure wieder ausgefällt werden. Man erhält das Trihydrochlorid dann in terrakottefarbigen Nadelchen, die wasserhaltig sind, aber ihren Wassergehalt schon größtenteils beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid abgeben, wobei sie wieder rotviolett werden. Umgekehrt nimmt das rotviolette Krystallpulver aus der Luft Wasser auf und wird ziegelrot. Die beim Trocknen im Vakuum erhaltene Substanz enthält $\frac{1}{3}$ Mol. Krystallwasser, das auch bei 100° nicht abgegeben wird. Schmp. 175—176°.

$C_{14}H_{14}N_4$, 3 HCl + $\frac{1}{2}H_2O$ (368.54). Ber. C 48.84, H 4.92, N 15.21, Cl 28.86.
Gef. „, 49.59, „, 4.95, „, 15.20, „, 28.81.

5-(β -Pyridyl-amino)-1-(β -pyridyl-imino)-2,4-pentadien-Hydrochlorid wird durch Natronlauge zu Glutaconaldehyd und 3-Amino-pyridin aufgespalten. Erhitzt man die alkalische Lösung, so tritt der typische Geruch der in kochender alkal. Lösung aus Glutaconaldehyd entstehenden Produkte⁷⁾ auf. Mit Anilin erfolgt beim Schütteln der wäßr. Lösung des Trihydrochlorids unter Abspaltung von 3-Amino-pyridin Umsetzung zu Glutaconaldehydianil, das auf Zusatz von konz. Salzsäure annähernd quantitativ als Hydrochlorid vom Schmp. 176°⁸⁾ ausfällt.

Ringschluß zu 3-Pyridyl-pyridinium-chlorid: Schon in wäßr. Lösung geht das Trihydrochlorid beim Erhitzen leicht unter Ringschluß

⁵⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1170 [1926].

⁶⁾ A. Binz u. O. v. Schickh, B. 68, 320 [1935].

⁷⁾ P. Baumgarten u. G. Glatzel, B. 59, 2658 [1926].

⁸⁾ P. Baumgarten, B. 66, 1642 [1932].

in 3-Pyridyl-pyridinium-chlorid über, das dann beim Versetzen mit Perchlorsäure das Diperchlorat ergibt. Die beste Methode zu dessen Herstellung ist indes folgende: Die Lösung von $1/500$ Mol des getrockneten Trihydrochlorids in 5 ccm 12-proz. Salzsäure wird auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Dabei geht die zuerst tiefrote Lösung in ein helles, durchscheinendes Gelbrot über. Man nimmt in Wasser auf, klärt mit Tierkohle, versetzt das schwachgelbe Filtrat mit 5 ccm 20-proz. Perchlorsäure und engt ein, bis vom Rand her die Krystallisation beginnt. Man lässt stehen, zuletzt 1 Stde. auf Eis, saugt ab, wäscht zuerst mit wenig eiskaltem 20-proz. Überchlorsäure und nach gutem Absaugen 2-mal mit kaltem Aceton nach. Ausbeute an 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat bis 95% d. Th. Schmp. 277.5—280°, auch im Gemisch mit dem bei der Oxydation von Pyridin mit Persulfat erhaltenen Diperchlorat. Beim weiteren Einengen des Filtrates krystallisiert 3-Amino-pyridin-perchlorat aus.

3-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat.

Kocht man 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat einige Min. mit Alkohol, so tritt Lösung ein. Beim Abkühlen krystallisieren farblose, schmale Blättchen des Monoperchlorates vom Schmp. 170°. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man gleich-molekulare Mengen von Diperchlorat und Natriumbicarbonat in wenig Wasser durch schwaches Erwärmen löst, die Lösung abkühlt und mit der 5-fachen Raummenge absol. Alkohol versetzt. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 170—172°.

$C_{10}H_8N_2ClO_4$ (256.55). Ber. ClO_4 38.77. Gef. ClO_4 38.76.

Die wässr. Lösung des Monoperchlorats reagiert gegen Lackmus neutral. Wird es aus wässr. Perchlorsäure umgelöst, so krystallisiert wieder das Diperchlorat aus.

3-Pyridyl-pyridinium-chloroplatinat.

3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat wird zusammen mit der doppelt molekularen Menge Kaliumchlorid in wenig Wasser heiß gelöst. Das durch Zugabe der 6-fachen Menge absol. Alkohol und Stehenlassen auf Eis ausgefällte Kaliumperchlorat wird abgesaugt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in absol. Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und wieder eingeengt. Es hinterbleibt das 3-Pyridyl-pyridinium-dichlorid in dicken, kurzen, hygroskopischen Nadeln. Seine Analyse ergab wegen bei der Aufarbeitung eingetretener Abspaltung von Salzsäure etwas zu geringe Chlor-Werte, auch dann, wenn die Substanz durch Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure hergestellt wurde. Das Dichlorid wurde daher in schwach salzsaurer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure umgesetzt, wobei das selbst in heißem Wasser kaum lösliche Chloroplatinat als gelbes Krystallpulver ausfiel. Zers.-Pkt. oberhalb 300°.

$[C_{10}H_8N_2]PtCl_6$. Ber. Pt 34.49. Gef. Pt 34.79.

Aufspaltung von 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat.

3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat wird durch hochkonz. Ammoniak-Wasser selbst beim Abdampfen damit nicht aufgespalten. Mit Soda-Lösung tritt Aufspaltung in der Kälte nur sehr langsam, etwas schneller beim Kochen

ein. Anilin spaltet bei $1/2$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade weder im freien Zustand noch in alkohol. Lösung. Auch siedendes Anilin ist ohne besondere Einwirkung. Auf Zusatz von wäsr. Perchlorsäure, Eindampfen und Behandeln mit Alkohol lässt sich das Diperchlorat unverändert zurückgewinnen.

Mit Alkalilaugen erfolgt indes sofortige Aufspaltung. Versetzt man die wäsr. Lösung des Perchlorats mit Natronlauge, so tritt auch in der Kälte augenblicklich Gelb- und wenig später Orange-Färbung auf. Etwas konzentriertere Lösungen werden tiefrot.

Isolierung von 5-(β -Pyridyl-amino)-1-(β -pyridyl-imino)-2,4-pentadien - Perchlorat - Bishydrochlorid, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{.NH.CH:CH.CH:CH.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{N, HClO}_4\text{, 2 HCl: } 2.5\text{ g 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat, in 20 ccm warmem Wasser gelöst, werden mit 25 ccm 20-proz. Natronlauge umgesetzt. Ein zunächst entstehender krystallinischer Niederschlag (wahrscheinlich Monoperchlorat) wird durch Umschwenken schnell in Lösung gebracht, worauf unter Rühren und Kühlen in Eis-Wasser mit 75 ccm 24-proz. Salzsäure versetzt wird. Nach kurzer Zeit beginnen sich aus der dunkelroten Lösung feine, rote Nadelchen von Pyridyl-amino-pyridyl-imino-pentadien-Perchlorat-Bishydrochlorid abzuscheiden. Nach $1/2$ -stdg. Stehenlassen wird abgesaugt und mit eiskalter Salzsäure und absol. Alkohol nachgewaschen. Ausbeute 0.95 g. Dunkelorangefarbige Nadeln, die in Alkohol schwer, in Wasser, selbst kaltem, einigermaßen löslich sind. Aus der wäsr. Lösung wird die Verbindung durch konz. Salzsäure wieder in pelargonienroten bzw. (beim langsamen Auskristallisieren) carminroten Nadeln ausgefällt. Schmp. 158°.$

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{, HClO}_4\text{, 2 HCl + } 1/4\text{H}_2\text{O (432.55). Ber. N 12.95, Cl' 16.39, ClO}_4\text{ 23.0.}$
Gef. „, 12.81, „, 16.17, „, 23.3.

Die Verbindung zeigt alle wesentlichen Reaktionen des 5-(β -Pyridyl-amino)-1-(β -pyridyl-imino)-2,4-pentadien-Trihydrochlorids und kann daraus in einfacher Weise durch Versetzen der wäsr. Lösung mit 1 Mol. Überchlorsäure für 1 Mol. Trihydrochlorid und Ausfällen mit konz. Salzsäure erhalten werden. Das so gewonnene Salz gleicht in allen Eigenschaften (keine Schmelzpunktserniedrigung) dem aus 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat dargestellten.

Isolierung von 3-Amino-pyridin bei der Alkali-Aufspaltung von 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat: 0.75 g Diperchlorat werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4.8 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser umgesetzt. Man lässt 5 Min. auf Eis stehen, gibt 0.75 g Anilin und langsam unter Umschütteln 19.5 ccm 24-proz. Salzsäure hinzu. Nach längerem Aufbewahren (über Nacht), zuletzt auf Eis, wird abgesaugt und mit kalter Salzsäure nachgewaschen. Ausbeute an Glutaconaldehyd-dianil-Hydrochlorid ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{, HCl + 4 H}_2\text{O}^8$) 0.57 g. Schmp. der aus salzsäure-haltigem Alkohol umkristallisierten Substanz 176°.

Das Filtrat vom Dianil-Hydrochlorid wird mit festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf, der durch Anilin stark getrübt ist, werden ungefähr 250 ccm Kondensat aufgefangen. Vorlauf und Hauptkondensat werden erst für sich zur Entfernung von Anilin einmal ausgeäthert, dann

vereint, salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand von 3-Amino-pyridin-Hydrochlorid, der im Exsiccator krystallin erstarrt, wird in absol. Alkohol gelöst, wobei etwas Natriumchlorid (von der mit dem Wasser dampf übergegangenen Natronlauge herrührend) zurückbleibt. Man kocht mit Tierkohle auf und versetzt das Filtrat mit alkohol. Pikrinsäure. Es fällt sofort das bisher nicht beschriebene, in feinen, gelben Nadelchen krystallisierende Pikrat des 3-Amino-pyridins aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196—197.5° schmilzt.

$C_{11}H_9O_7N_3$. Ber. C 40.85, H 2.80, N 21.68.
Gef. „, 40.93, „, 2.94, „, 21.76.

Das aus einem bekannten Präparat von 3-Amino-pyridin⁹) hergestellte Pikrat schmolz bei 197—198°, auch im Gemisch mit dem oben beschriebenen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

350. J. K. Jurjew: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, V. Mitteil.: Umwandlung von Furan in *N*-Phenyl-pyrrol, *N*-*o*-Tolyl-pyrrol, *N*-*p*-Tolyl-pyrrol.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 29. Juni 1936.)

In meinen vorhergehenden Mitteilungen ist gezeigt worden, daß Furan sowie α -Methyl-furan (Sylvan) unter der Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Al_2O_3 bei 450° leicht in Pyrrol¹⁾ und α -Methyl-pyrrol²⁾ übergehen. Diese Reaktion ermöglicht es, von Verbindungen der Furan-Reihe aus zu Pyrrol und den entsprechenden Homologen mit Substituenten an Kohlenstoffatomen überzugehen. Es erschien interessant festzustellen, ob die katalytische Umwandlung des Furanrings in den Pyrrolring auch zur Darstellung von *N*-substituierten Pyrrol-Derivaten dienen könne.

Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von Furan mit überschüssigen primären Aminen über einen Dehydratations-Katalysator geleitet. Als primäre Amine wurden Anilin, *o*- und *p*-Toluidin verwandt.

N-Phenyl-pyrrol ist von Kötnitz³⁾ und Pictet und Crépieux⁴⁾ dargestellt worden; *N*-*o*-Tolyl-pyrrol und *N*-*p*-Tolyl-pyrrol wurden auch von Pictet⁵⁾ erhalten. Diese Verbindungen wurden durch trockne Destillation der entsprechenden schleimsauren Salze dargestellt.

Wie im Versuchsteil gezeigt wird, geht die katalytische Umwandlung von Furan in *N*-Phenyl-pyrrol, *N*-*o*-Tolyl-pyrrol und *N*-*p*-Tolyl-pyrrol mit guten Ausbeuten vor sich:

¹⁾ A. Binz u. O. v. Schickh, a. a. O.

²⁾ B. 69, 440 [1936]. ³⁾ B. 69, 1002 [1936].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 6, 136 [1872].

⁵⁾ B. 28, 1905 [1895]. ⁶⁾ B. 87, 2792—2797 [1904].