

H) Mit absol. Alkohol und Natronlauge:

	Normalität d. alkohol.		2,4-Dinitro-phenol		zurück erhalten
	Natronlauge	angewandt	g	g	
1	1	0.430	0.387	90.0	113—114°
2	0.1	0.391	0.357	91.5	112—113°
3	0.01	0.359	0.308	86.5	113—114°.

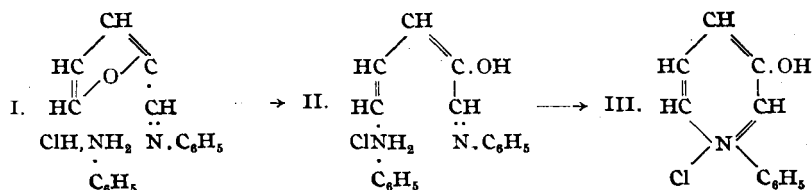
2,4-Dinitro-phenetol wurde nicht nachgewiesen.

I) Mit 21% HCl enthaltendem absol. Alkohol: Angewandt Dinitrophenol: 0.372 g. Zurückerhalten nach der gleichen Behandlung: 0.350 g vom Schmp. 113—114° (94.2%).

154. Walther Borsche, Heinrich Leditschke und Karl Lange: Über die Aufspaltung des Furanringes durch primäre aromatische Amine und Chlorwasserstoff.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 1. April 1938.)

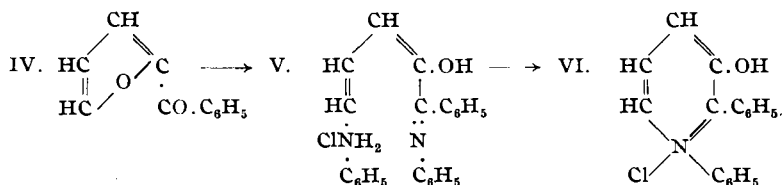
Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die bekannte Reaktion zwischen Furol, primären aromatischen Aminen und ihren Chlorhydraten, die 1870 von Stenhouse entdeckt, aber erst 1906 von Zincke aufgeklärt worden ist¹⁾. Zincke erkannte, daß die prachtvoll kristallisierenden farbigen Salze, die dabei erhalten werden, aus je einem Mol. der Ausgangsmaterialien entstehen, indem sich ein Mol. Arylamin-chlorhydrat unter Ringsprengung an das Arylimin des Furols anlagert (I). Sie sind Chlorhydrate von Arylimiden des 2-Oxy-5-aryl-amino-pentadien-(2.4)-als-(1) (II) und können durch Austritt von einem Mol. Arylamin in 1-Aryl-3-oxy-pyridiniumchloride (III) übergehen:



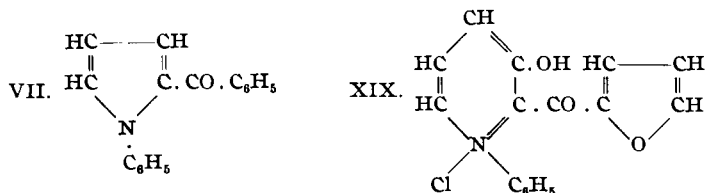
Die Reaktion ist bisher nur mit dem 2-Aldehyd der Furanreihe durchgeführt worden. Nun hatten wir für einen anderen Zweck²⁾ einige Furyl-(2)-arylketone (IV) dargestellt, die sich als recht bequem zugänglich erwiesen. Es lag nahe zu prüfen, ob sie sich ähnlich wie Furol durch primäre aromatische Amine und Chlorwasserstoff aufspalten lassen würden. Man hätte dann zu Chlorhydraten von 1-Aryl-1-arylimino-5-aryl-amino-2-oxy-pentadienen-(2.4) (V) und von ihnen durch Ringschluß zu 1.2-Diaryl-3-oxy-pyridiniumchloriden (VI) kommen müssen:

¹⁾ B. 88, 3824 [1905].

²⁾ s. darüber W. Borsche u. H. Leditschke, A. 529, 108 [1937].



Wir haben deshalb 2-Benzoyl-furan (IV) in Alkohol mit Anilin und Anilin-chlorhydrat gekocht. Das Gemisch färbte sich in der Tat schnell rot. Aber das Farbsalz V war auch nach mehreren Stunden nur in so geringer Menge entstanden, daß wir es nicht als solches abscheiden konnten. Dagegen gelang uns die erstrebte Aufspaltung von IV außerordentlich glatt, als wir den Versuch im Bombenrohr bei 100—110° wiederholten. Das erste Produkt der Reaktion (V) war freilich auch unter diesen Bedingungen nicht zu fassen, da es sogleich weiter (zu VI) verändert wird. Neben VI haben wir zu unserer Überraschung noch etwas 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrol (VII)



im Reaktionsgemisch gefunden. Wie wir sein Auftreten deuten, werden wir nachher noch auseinandersetzen.

Wir haben diesen Grundversuch sowohl hinsichtlich der Furanketone als auch in Bezug auf die zur Aufspaltung benutzten Basen ziemlich weitgehend variiert. Von 2-acylierten Furanen haben wir dafür benutzt:

- | | |
|--|---|
| 1) 2-Benzoyl-furan (IV) | 7) Furil, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{2'}$ (XIII) |
| 2) 2-[4-Methyl-benzoyl]-furan (VIII) | 8) 2-Acetyl-furan (XIV) |
| 3) 2-[4-Methoxy-benzoyl]-furan (IX) | 9) 2-Propionyl-furan (XV) |
| 4) 2-[3,4-Dimethoxy-benzoyl]-furan (X) | 10) 2-Phenacetyl-furan (XVI) |
| 5) 2-[4-Oxybenzoyl]-furan (XI) | 11) 2-Hydrocinnamoyl-furan (XVII) |
| 6) 2-[2,4-Dioxy-benzoyl]-furan (XII) | 12) 2-Cinnamoyl-furan (XVIII) |

von Aminen außer Anilin noch

- | | |
|---------------------|-------------------------------|
| 1) 4-Methoxy-anilin | 5) 3-Nitro-anilin |
| 2) 4-Brom-anilin | 6) 3-Amino-phenol |
| 3) 4-Nitro-anilin | 7) 2-Methyl-anilin |
| 4) 4-Amino-phenol | 8) Anthranilsäure-methylester |

Dabei haben wir folgendes beobachtet:

a) Die Ketone 1—4 und 8—11 werden durch 7—8-stdg. Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Anilin und Anilinchlorhydrat in Alkohol auf 100° bis 110° in 2-arylierte bzw. 2-alkylierte 1-Phenyl-3-oxy-pyridinium-chloride verwandelt. Neben ihnen entsteht aus 1—4 (und wahrscheinlich auch aus 8—11) eine kleine Menge des dem angewandten 2-Acyl-furan entsprechenden 1-Phenyl-2-acyl-pyrrols.

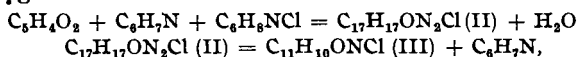
b) Furil verharzt bei der gleichen Behandlung. Wenn man es im offenen Gefäß mit einer alkoholischen Lösung von Anilin und Anilinchlorhydrat

kocht, wird nur einer der beiden Furanringe aufgespalten. Es entsteht 1-Phenyl-2-furoyl-3-oxy-pyridiniumchlorid (XIX).

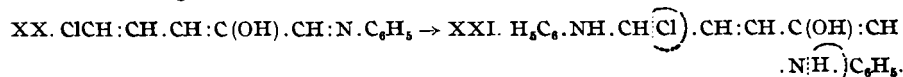
c) Aus 5, 6 und 12 haben wir, soweit sie umgesetzt wurden, nur Harz, aber keine Aryl-pyridiniumchloride bekommen.

d) Von den Aminen erwiesen sich nur Anthranilsäureester (wohl infolge der Nachbarstellung von .NH_2 und $\text{.CO}_2\text{CH}_3$) und 3-Amino-phenol als unfähig, 2-Benzoyl-furan in die zugehörigen Oxy-pyridiniumchloride zu verwandeln.

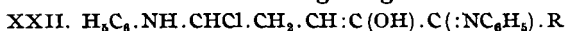
Schließlich haben wir unsere Arbeitsweise auch noch auf Furol angewandt und dadurch im einfachsten Fall (Anilin + Anilinchlorhydrat) die bisher erzielte Ausbeute an III (etwa 20% d. Th.) verdoppeln können, während der Rest des Ausgangsmaterials wie bei dem alten Verfahren verharzte. Da bei dem Übergang von Furol in Phenyl-oxy-pyridiniumchlorid ein Mol. Anilin zurückgebildet wird:



hofften wir, daß die Verharzung vermieden und die Ausbeute an III noch weiter gesteigert werden würde, wenn wir den Versuch mit weniger als einem Mol. Anilin ansetzten. Diese Hoffnung erfüllte sich aber nicht. Es ergab sich vielmehr, daß dann auch die Menge des Pyridiniumchlorids im Endprodukt entsprechend abnimmt. Wir vermuten deshalb, daß nicht im Furol selbst, sondern erst im Furol-anil der Furanring gesprengt wird, und zwar durch den Chlorwasserstoff des Anilinchlorhydrats. Das Anil des 2-Oxy-5-chlor-2.4-penta-dienals (XX), das so entsteht, lagert dann ein Mol. Anilin in 1.6-Stellung zu XXI an:



XXI verwandelt sich durch 1.6-Abspaltung von HCl in II, das sich beim Kochen mit Alkohol durch Austritt von Anilin z. Tl. zu III stabilisiert. Bei der Aufspaltung der 2-Acyl-furan-anile, die erst bei höherer Temperatur erfolgt, findet neben der 1.6- auch 1.2-Anlagerung von Anilin statt, die zu XXII,



und bei der Stabilisierung durch Abgabe von HCl, H_2O und Hydrolyse des Anils schließlich zum 2-Aryl-pyrrol VII führt.

Die Umwandlung des Furols in Aryl-oxy-pyridiniumsalze haben wir auch mit den bisher noch nicht dazu herangezogenen drei Aminophenolen, mit α -Naphthylamin und mit 2-Amino-pyridin zu erreichen versucht, aber nur bei 4-Amino-phenol mit Erfolg. Aus 2-Amino-phenol bildete sich zwar das 2-Oxy-anil des 2-Oxy-5-[2-oxy-phenylamino]-pentadien-(2.4)-al-(1)-chlorhydrates ebenso glatt wie aus 4-Amino-phenol. Es ließ sich aber nicht zum Pyridiniumchlorid cyclisieren.

Beschreibung der Versuche ³⁾.

I) Ausgangsmaterialien.

Die Furyl-ketone 1—4 wurden aus Brenzschleimsäure-chlorid mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnen²⁾, 5 nach Gilman durch Umlagerung von Brenzschleimsäure-phenylester mit AlCl_3 ⁴⁾. Auf ähnliche

³⁾ Die von Hrn. Dr. Leditschke durchgeführten Versuche sind im folgenden durch (Le.), die von Hrn. Dr. Lange herrührenden durch (La.) gekennzeichnet.

⁴⁾ C. 1934 I, 2754.

Weise hat Gilman auch 6 dargestellt, nachdem H. Baur schon einige Jahre vorher vom Brenzschleimsäure-nitril aus durch Anlagerung von Resorcin nach Hoesch zum gleichen Stoff gelangt war⁵⁾.

Brenzschleimsäure-nitril (L.a.).

111 g Furoloxim in 500 ccm trockenem Äther werden bei Zimmer-temperatur unter gutem Rühren mit 240 g reinstem Thionylchlorid umgesetzt, die man in kleinen Anteilen zugibt, und zum Schluß noch 1 Stde. auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird das Gemisch im Vak. auf die Hälfte eingengt, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und destilliert. Sdp.₇₆₀ 145—146°, Ausb. 75 g.

Furyl-(2)-2.4-dioxy-phenyl-keton (XII) (Baur).

9.3 g Brenzschleimsäure-nitril werden mit 11 g Resorcin in 60 ccm Äther gelöst und nach Zugabe von 4 g Chlorzink unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stdn. wird das ausgeschiedene Ketimin-hydrochlorid durch 300 ccm Eiswasser in Lösung gebracht, die wäßrige Schicht nach dem Abheben der ätherischen nochmals ausgeäthert und danach $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Dabei fällt das Keton in gelben, beim Erkalten erstarrenden Öltropfen aus, die aus Benzol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 128° herauskommen. Ausb. etwa 10 g.

3.789 mg Sbst.: 9.027 mg CO_2 , 1.412 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 64.72, H 3.92. Gef. C 65.00, H 4.17.

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons (L.a.) krystallisiert aus Methanol in roten Nadeln vom Schmp. 257° (Zers.). ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. N 14.59, gef. N 14.42.)

Furyl-(2)-[3.5-bisphenylazo-2.4-dioxy-phenyl]-keton, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{3,5}(\text{OH})_2^{2,4}$ (Baur): Aus 1 g des Dioxyketons in 20 ccm 2-n. Natronlauge durch Kuppeln mit der Diazolösung aus 1 g Anilin. Dabei fällt eine rotbraune Natriumverbindung aus, die man durch Umkrystallisieren aus Eisessig zerlegt. Rotgelbe, glänzende Nadeln, die bei 240—241° schmelzen und sich leicht in Essigester, schwer in Alkohol und Aceton lösen. Ausb. 1.8 g⁶⁾.

3.560 mg Sbst.: 0.404 ccm N (18°, 756 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.24.

Auch wenn man nur ein Mol. Diazobenzolchlorid anwendet, bildet sich überwiegend die Bisazoverbindung.

Furyl-(2)-[3.5-dibrom-2.4-dioxy-phenyl]-keton, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2^{2,4}\text{Br}_2^{3,5}$ (Baur): Aus 0.51 g des Dioxyketons in 3 ccm Eis-

⁵⁾ Herbert Baur, „Über die Synthese einiger neuer Phenolketone“ (Dissertat. Göttingen 1925).

⁶⁾ Auf gleiche Weise hat Hr. Baur auch die Bisphenylazo-Verbindungen aus Resacetophenon und 2.4-Dioxy-benzophenon gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert erstere in braunen Stäbchen vom Schmp. 220° ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 15.56, gef. 15.33), letztere in roten, bei 221° schmelzenden Nadelchen.

0.0908 g Sbst.: 0.2370 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . — 0.0500 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 747 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 71.09, H 4.27, N 13.27.

Gef. „ 71.21, „ 4.19, „ 13.05.

essig durch 0.8 g Brom in 1.6 ccm Eisessig. Nach 12 Stdn. wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche bei 117° schmelzende Nadeln ($C_{11}H_6O_4Br_2$. Ber. Br 44.17, gef. Br 44.15).

Furyl - (2) - [2.4 - oxy - methoxy - phenyl] - keton, $C_4H_3O^2.CO.C_6H_3(OH)(OCH_3)^{2,4}$ (La.).

Aus 2 g des Dioxyketons in 200 ccm Äther durch das Diazomethan aus 6 ccm Nitrosomethylurethan. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleiben hellgelbe Nadeln vom Schmp. 92°.

23.0 mg Sbst.: 6.25 ccm 0.1-n. Thiosulfatlösung.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. $.OCH_3$ 14.22. Gef. $.OCH_3$ 14.03.

Furyl - (2) - [2 - oxy - 4 - benzoyloxy - phenyl] - keton, $C_4H_3O^2.CO.C_6H_3(OH)^2(O.CO.C_6H_5)^4$ (Baur): Aus 1.02 g des Dioxyketons in 10 ccm Pyridin durch 1.5 g (2 Mol.) Benzoylchlorid. Aus Alkohol farblose Platten von rhombischem Umriß und dem Schmp. 109°.

0.0992 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.0370 g H_2O .

$C_{18}H_{12}O_8$. Ber. C 70.13, H 3.92. Gef. C 69.91, H 4.18.

Brenzschleimsäure-nitril diente uns auch zur Bereitung von 2-Acetyl-, 2-Propionyl- und 2-Phenacetyl-furan (XIV—XVI), indem wir 0.1 Mol. davon in 100 ccm Äther mit äquimolekularen Mengen der betreffenden Grignard-Verbindungen in 50 ccm Äther umsetzten⁷⁾. Die Ausbeute an Keton betrug bei den ersten beiden etwa 50% d. Th., bei 2-Phenacetyl-furan etwa 60% d. Th. (La.).

2-Acetyl-furan, (XIV), Sdp.₇₆₀ 168—169°, erstarrt beim Abkühlen in Nadeln und schmilzt danach bei 30—32°; 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon: rote Nadeln vom Schmp. 158° (aus Methanol).

2-Propionyl-furan (XV), Sdp.₁₂ 75—80°, erstarrt beim Abkühlen in Nadeln vom Schmp. 28—29°; 2.4-Dinitro-phenylhydrazon: rote Nadeln vom Schmp. 163° (aus Methanol).

2-Phenacetyl-furan (XVI), Sdp.₁₅ 150—154°, gelbliches Öl, erstarrt beim Erkalten zu farblosen, bei 47° schmelzenden Blättchen; 2.4-Dinitro-phenylhydrazon: tiefrote Nadeln vom Schmp. 179° (aus Methanol).

25.5 mg Sbst.: 3.45 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.41.

2-Cinnamoyl-furan (XVIII) (La.).

2.2 g 2-Acetyl-furan in 5 ccm Methanol werden mit 2.2 g Benzaldehyd und 10 ccm 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. bei Zimmertemperatur verrührt, danach im Eisschrank verwahrt. Am nächsten Morgen wird das Kondensationsprodukt abgesaugt, mit Wasser und etwas eiskaltem Methanol ausgewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Hellgelbe Blätter vom Schmp. 88—90°, wie auch Y. Asahina und S. Mayeda angeben⁸⁾. Ausb. 3.2 g.

29.2 mg Sbst.: 84.1 mg CO_2 , 12.9 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 78.79, H 5.05. Gef. C 78.55, H 4.94.

2-Hydrocinnamoyl-furan (XVII) (La.).

2 g XVIII werden in 100 ccm Methanol mit Pd-Tierkohle-Katalysator hydriert, im Vak. bei 50° vom Methanol befreit und destilliert. Das Keton

⁷⁾ 2-Acetyl- und 2-Propionyl-furan sind so bereits von Y. Asahina u. Y. Murayama dargestellt (C. 1914 II, 1196).

⁸⁾ C. 1933 II, 1671.

bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 185°. Sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Chloroform + Methanol in hellroten Nadeln vom Schmp. 165°.

24.6 mg Sbst.: 3.2 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{19}H_{16}O_5N_4$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.80.

II) Aufspaltung von 2-Acyl-furanen mit Anilin und Chlorwasserstoff. 1.2-Diphenyl-3-oxy-pyridiniumchlorid (VI) und 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrol (VII) aus 2-Benzoyl-furan (IV) (Lc.).

8.6 g IV (0.05 Mol.) werden im Rohr mit 7 g Anilinchlorhydrat, 5 g Anilin und 8 ccm Alkohol 8 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Danach wird der Rohrinhalt durch Destillation mit Dampf von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die wäßrige Lösung wird nach dem Erkalten von einem braunen Harz, dem rohen Phenylbenzoylpyrrol, abfiltriert und mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht. Nachdem man etwa noch vorhandenes Anilin durch wiederholtes Ausäthern entfernt hat, sättigt man mit CO₂, dampft ein und zieht den Rückstand mit warmem Essigester aus. Aus diesem krystallisiert 1.2-Diphenyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd in gelblichen (nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblosen) wasserhaltigen Blättchen aus, die unscharf von etwa 130° an schmelzen. Ausb. 7 g (etwa 50% d. Th.).

34.2 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur im Vak. über CaCl₂ getrocknet): 1.44 ccm N (20°, 746 mm). — 322.3 mg Sbst.: Gewichtsverlust i. Vak. bei 118° 20.0 mg.

$C_{17}H_{16}O_2N + H_2O$. Ber. N 4.95, H₂O 6.36. Gef. N 4.82, H₂O 6.22.

Das Pyridiniumchlorid krystallisiert aus der Lösung des Hydroxyds in wenig Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in farblosen Nadeln, das zugehörige Chloroplatinat in orangegelben Nadeln, die sich bei 236° zersetzen.

29.6 mg Sbst.: 6.4 mg Pt.

$C_{34}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.59. Gef. Pt 21.62.

Diphenyl-oxy-pyridinium-pikrat wird am einfachsten gewonnen, indem man die bei der Aufspaltung erhaltene Lösung des Pyridiniumchlorids nach dem Filtrieren mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung fällt und den Niederschlag mehrfach aus Methanol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle, die (nicht ganz scharf) bei 221° schmelzen. Ausb. etwa 55% d. Th.

31.8 mg Sbst.: 3.34 ccm N (28°, 765 mm).

$C_{23}H_{16}O_8N_4$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.95.

Diphenyl-acetoxy-pyridiniumpikrat: 0.5 g des Pyridiniumhydroxyds werden mit 2 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt erkalten, fügt 20 ccm Wasser und nach dem Verschwinden des Acetanhydrids Pikrinsäurelösung hinzu. Gelbe, bei 163° schmelzende Nadeln (aus Methanol).

24.5 mg Sbst.: 2.32 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{25}H_{18}O_8N_4$. Ber. N 10.81. Gef. N 10.59.

Wenn man 2.8 g (0.01 Mol.) des Pyridiniumhydroxyds mit 5 g CO₃Na₂ gemischt destilliert, sammelt sich neben Wasser in der Vorlage ein dunkelbraunes Öl, das nach dem Trocknen durch Geruch, Siedepunkt, Chlorkalkreaktion und Acetylierung leicht als Anilin zu charakterisieren ist.

Das rohe 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrol wird durch mehrstündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle und öfteres Umkrystalli-

sieren aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt und bildet dann kaum noch gefärbte dünne Prismen vom Schmp. 116°.

4.691 mg Sbst.: 14.225 mg CO₂, 2.410 mg H₂O. — 1.520 mg Sbst.: 0.0735 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₇H₁₃ON. Ber. C 82.55, H 5.30, N 5.67.
Gef. „ 82.70, „ 5.75, „ 5.54.

1-Phenyl-2-[4-methyl-phenyl]-3-oxy-pyridiniumpikrat und
1-Phenyl-2-[4-methyl-benzoyl]-pyrrol aus 2-[4-Methyl-
benzoyl]-furan (VIII) (L.e.).

3.7 g Furyl-*p*-toluylketon (0.02 Mol.) werden wie vorher mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt, mit Wasserdampf behandelt, filtriert⁹⁾ und mit Pikrinsäurelösung gefällt. Das Pikrat krystallisiert aus Essigester + Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 214°. Gesamtausbe. 5.6 g.

24.4 mg Sbst.: 2.41 ccm N (21°, 752 mm).

C₂₄H₁₈O₈N₄. Ber. N 11.43. Gef. N 11.35.

Das Pikrat der zugehörigen Acetoxyverbindung bildet gelbe, bei 171° schmelzende Nadeln (C₂₆H₂₀O₉N₄. Ber. N 10.53. Gef. N 10.64).

1-Phenyl-2-[4-methyl-phenyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd: 4.9 g des Pikrats werden fein verteilt in 50 ccm 5-*n*. Salzsäure eingetragen. Die Lösung wird zur Entfernung der Pikrinsäure 5-mal mit Benzol ausgeschüttelt und bis zu beginnender Krystallisation eingedampft. Dann fällt man durch Zugabe von Alkohol und Äther das Pyridiniumchlorid in weißen Blättchen. Es wird in 10 ccm Wasser gelöst und durch 2-*n*. Natronlauge zerlegt. Dabei scheidet sich das Pyridiniumhydroxyd in farblosen Blättchen ab, die unmittelbar und nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132—133° schmelzen.

26.8 mg Sbst.: 1.16 ccm N (19°, 754 mm). — 219.0 mg Sbst.: Gewichtsverlust im Vak. bei 118° 13.7 mg.

C₁₈H₁₇O₂N + H₂O. Ber. N 4.71, H₂O 6.06. Gef. N 4.99, H₂O 6.26.

1-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-3-oxy-pyridiniumpikrat und
1-Phenyl-2-[4-methoxy-benzoyl]-pyrrol aus 2-Anisoyl-furan
(IX) (L.e.).

Aus 16.2 g des Furylketons, die in einem Ansatz verarbeitet wurden, erhielten wir 16.8 g reinen Pikrats in gelben, bei 196° schmelzenden Krystallen (aus Methanol).

21.3 mg Sbst.: 44.1 mg CO₂, 7.3 mg H₂O. — 26.4 mg Sbst.: 2.68 ccm N (21°, 736 mm).

C₂₄H₁₈O₈N₄. Ber. C 56.92, H 3.56, N 11.07.
Gef. „ 56.47, „ 3.83, „ 11.41.

Das Pikrat haben wir wie vorher über das Chlorid in das Hydroxyd verwandelt, das aus Essigester in gelblichen, bei 152° schmelzenden Blättchen herauskommt und kein Krystallwasser festhält.

35.0 mg Sbst.: 1.37 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₈H₁₇O₂N. Ber. N 4.75. Gef. N 4.56.

⁹⁾ Auf dem Filter bleibt das rohe Phenyl-[4-methyl-benzoyl]-pyrrol als bräunliches Harz, das sich bei öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol in bräunliche Nadeln vom Schmp. 116° (0.08 g) verwandelt.

Der braune, in Salzsäure nicht lösliche Teil des Aufspaltungsproduktes liefert wie üblich gereinigt 1-Phenyl-2-anisoyl-pyrrol in farblosen Blättchen, die bei 119° schmelzen.

5.268 mg Sbst.: 15.030 mg CO₂, 2.530 mg H₂O. — 3.071 mg Sbst.: 0.149 ccm N (27°, 754 mm).

C₁₈H₁₆O₂N. Ber. C 77.94, H 5.45, N 5.17.

Gef. „ 77.81, „ 5.37, „ 5.49.

Der Stoff vereinigt sich in Methanol-Salzsäure mit der berechneten Menge 2,4-Dinitro-phenylhydrazin bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem Gemisch zweier isomerer Dinitrophenylhydrazone, die sich durch Krystallisation aus Chloroform + Methanol trennen lassen. Das schwerer lösliche bildet mattrote Blättchen vom Schmp. 212—213° (C₂₄H₁₉O₅N₅. Ber. N 15.32, gef. N 15.25), das leichter lösliche mikroskopisch kleine, leuchtend rote Prismen vom Schmp. 153—154° (C₂₄H₁₉O₅N₅. Ber. N 15.32, gef. N 15.22).

1-Phenyl-2-veratroyl-3-oxy-pyridiniumpikrat aus 2-Veratroyl-furan (X) (Le.).

Die Ausbeute daran betrug bei einem Ansatz mit 2.3 g Keton 2.7 g (50 % d. Th.). Aus Essigester + Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 128°.

21.0 mg Sbst.: 1.86 ccm N (18°, 755 mm).

C₂₅H₂₀O₁₀N₄. Ber. N 10.45. Gef. N 10.32.

Aufspaltung des Furils (XIII) (Le.).

a) Mit Anilin: 1-Phenyl-2-furoyl-3-oxy-pyridiniumpikrat. Man kocht 1.9 g Furil (0.01 Mol.) in 40 ccm Alkohol 2 Stdn. mit 1 g Anilin und 1.4 g Anilinchlorhydrat, destilliert den Alkohol ab, zieht das zurückbleibende schwarzbraune Harz mit 40 ccm siedenden Wassers aus und fällt nach dem Erkalten und Filtrieren mit Pikrinsäure. Ausb. an rohem Pikrat 2.5 g. Es krystallisiert aus verdünntem Methanol in gelben Nadelchen und schmilzt unter Zers. bei 249°.

4.726 mg Sbst.: 9.260 mg CO₂, 1.009 mg H₂O. — 2.858 mg Sbst.: 0.290 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₂H₁₄O₁₀N₄. Ber. C 53.44, H 2.83, N 11.35.

Gef. „ 53.44, „ 2.39, „ 11.59.

b) Mit 4-Anisidin: 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-furoyl-3-oxypyridiniumpikrat: Wie vorher mit 1.23 g 4-Anisidin und 1.7 g Anisidinchlorhydrat. Der Eindampfrückstand des Reaktionsgemisches wurde mit 200 ccm Wasser ausgekocht, das Filtrat nach halbtägigem Sieden mit Tierkohle durch Pikrinsäure ausgefällt. Das Rohpikrat gab beim Umkrystallisieren aus Essigester + Alkohol zunächst ein unscharf schmelzendes Stoffgemenge, schließlich derbe braune Krystalle vom Schmp. 187° (etwa 1 g) und dem der Formel C₂₃H₁₆O₁₁N₄ entsprechenden N-Gehalt:

20.3 mg Sbst.: 1.19 ccm N (22°, 750 mm).

C₂₃H₁₆O₁₁N₄. Ber. N 10.69. Gef. N 10.74.

Auch bei den Aufspaltungsversuchen, die wir mit den Furyl-alkyl-ketonen XIV—XVII im Bombenrohr unter den mehrfach angegebenen Bedingungen durchgeführt haben, haben wir uns auf die Isolierung der Pyridiniumpikrate beschränkt, die aus Eisessig oder Essigester + Alkohol in gelben Nadeln krystallisieren. Die weiteren Angaben darüber sind in folgender Übersicht zusammengefaßt (La.):

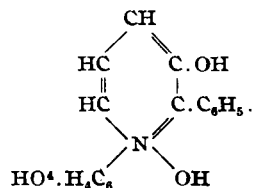
Keton	gibt 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumpikrat	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp.	Ber. N	Gef. N
2-Acetyl-furan	2-methyl- C ₁₈ H ₁₄ O ₈ N ₄	45	162°	13.53	13.42
2-Propionyl-furan ..	2-äthyl- C ₁₉ H ₁₆ O ₈ N ₄	50	175°	13.08	13.22
2-Phenacetyl-furan .	2-benzyl- C ₂₄ H ₁₈ O ₈ N ₄	60	179°	11.43	11.41
2-Hydrocinnamoyl-furan	2-ω-phenyl-äthyl- C ₂₈ H ₂₀ O ₈ N ₄	50	194°	11.11	11.17

III) Aufspaltung von 2-Benzoyl-furan mit verschiedenen Aminen und Chlorwasserstoff (L.e.).

Die Versuche wurden mit je 0.01 Mol. der Reaktionsteilnehmer und 10 ccm Alkohol angesetzt (Versuchstemperatur 100—110°, Erhitzungsdauer 7 Stdn.) und, abgesehen von dem Ansatz mit 4-Amino-phenol, unmittelbar auf die Pyridiniumpikrate verarbeitet, die aus Alkohol in gelben Nadeln verschiedener Form krystallisierten. Über ihr Ergebnis unterrichtet folgende Zusammenstellung:

Amin	gibt -2-phenyl-3-oxy-pyridiniumpikrat	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp.	Ber. N	Gef. N
4-Methoxy-anilin .	1-[4-Methoxy-phenyl] C ₂₄ H ₁₈ O ₉ N ₄	60 (rein)	229°	10.97	10.50
4-Brom-anilin ...	1-[4-Brom-phenyl] C ₂₃ H ₁₆ O ₈ N ₄ Br	?	187°	10.09	10.26
4-Nitro-anilin ...	1-[4-Nitro-phenyl] C ₂₃ H ₁₆ O ₁₀ N ₅	27 (Rohpr.)	220°	13.44	13.10
3-Nitro-anilin ...	1-[3-Nitro-phenyl] C ₂₃ H ₁₆ O ₁₀ N ₅	23 (Rohpr.)	243°	13.44	13.62
2-Methyl-anilin ..	1-[2-Methyl-phenyl] C ₂₄ H ₁₈ O ₈ N ₄	4 (rein)	225°	{ C 58.77 C 58.96 { H 3.67 H 3.76	

1-[4-Oxy-phenyl]-2-phenyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd, aus 2-Benzoyl-furan und 4-Amino-phenol.



Nach der Aufspaltung wurde der Rohrinhalt durch Destillation mit Wasserdampf vom Alkohol befreit, filtriert, mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und mit CO₂ gesättigt. Beim Aufbewahren setzten sich aus der Lösung in Äther unlösliche bräunlichgelbe Krystalle ab (1.1 g), die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren ließen. Sie blieben bis 280° ungeschmolzen.

19.4 mg Sbst.: 0.81 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₇H₁₆O₃N. Ber. N 4.98. Gef. N 4.87.

IV) Aufspaltung des Furols (L.a.)
 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumchlorid (III).

Dieser Stoff wird sehr glatt auf folgendem Wege erhalten: Man erhitzt 4.8 g Furol mit 4.7 g Anilin, 6.5 g Anilinchlorhydrat und 40 ccm Methanol 7 Stdn. auf 100°. Aus dem mit etwas Tierkohle versetzten Reaktionsgemisch werden die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf abgeblasen. Dann wird filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mehrmals ausgeäthert,

mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Dem Rückstand, einem Gemisch von Kochsalz und Phenyl-oxy-pyridiniumchlorid, entzieht man letzteres durch absol. Alkohol, aus dem es in farblosen Nadeln vom richtigen Schmp. 211—212° herauskommt. Ausb. 4 g.

Versuche mit Phenyl-oxy-pyridiniumchlorid.

a) Dampft man die wäßrige Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung ein, so bleibt neben Kochsalz das Pyridiniumhydroxyd als bräunliches Öl zurück. Es wird mit Aceton aufgenommen¹⁰⁾, nach dessen Verdampfen in Wasser gelöst und durch Pikrinsäure in das bereits von Zincke erwähnte 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumpikrat vom Schmp. 208° übergeführt, das auch aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Pikrinsäure gefällt wird.

b) 1-Phenyl-3-acetoxy-pyridiniumpikrat, durch Erwärmen des Chlorids mit der zehnfachen Menge Acetanhydrid, Eindampfen im Vak. und Fällen der wäßrigen Lösung des Rückstandes mit Pikrinsäure gewonnen, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 165°.

23.6 mg Sbst.: 2.65 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 12.67. Gef. N 12.89.

c) Bei der Destillation von 2 g Chlorid mit 5 g Natriumcarbonat haben wir als einziges faßbares Produkt Anilin erhalten.

Furol, 4-Amino-phenol und Chlorwasserstoff.

a) 2-Oxy-5-[4-oxy-phenylamino]-pentadien-(2.4)-al-(1)-[4-oxy-phenylimid]-chlorhydrat: 2 g Furol werden mit 2.2 g 4-Amino-phenol, 2.8 g 4-Amino-phenol-chlorhydrat und 40 ccm Methanol 10—15 Min. auf 40° erwärmt. Beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur krystallisieren aus dem Gemisch allmählich 4 g des Farbsalzes in langen violett schimmernden Nadeln vom Schmp. 188°.

20.5 mg Sbst.: 1.45 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.09.

b) 1-[4-Oxyphenyl]-3-oxy-pyridiniumchlorid: Gleiche Mengen der Ausgangsmaterialien wie unter a) werden mit 15 ccm Methanol im Bombenrohr wie üblich erhitzt und auf Pikrat verarbeitet. Ausb. an letzterem 2 g vom Schmp. 228° (nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig). Daraus durch Umsetzung mit 5-n. Salzsäure 1 g des Chlorids, das aus der mit Benzol ausgeschüttelten Lösung nach dem Einengen in farblosen Nadeln vom Schmp. 264° herauskommt.

24.6 mg Sbst.: 1.35 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{16}O_2NCl$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.35.

Furol, 2-Amino-phenol und Chlorwasserstoff liefern unter den vorher unter a) angegebenen Bedingungen 5.4 g des entsprechenden Farbsalzes, das sich in tiefroten, blau reflektierenden Nadeln absetzt und bei 163—164° schmilzt.

26.6 mg Sbst.: 1.90 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.19.

Es wird beim Erwärmen mit Methanol sowohl im offenen Gefäß wie im Bombenrohr vollkommen verharzt.

¹⁰⁾ Phenyl-oxy-pyridiniumchlorid löst sich nicht in Aceton.