

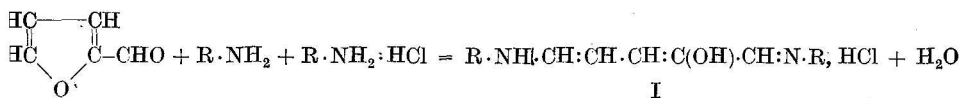
87. Heinrich Leditschke: Über die Aufspaltung des Furankerns, II. Mittel.*): *N*-Aryl-pyrrolaldehyde und α -Cyan- β -(*N*-aryl-pyrryl)-acrylsäureester aus Furfurol und α -Cyan- β -furyl-acrylsäureestern

[Aus dem chemischen Zentrallaboratorium der Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius & Brüning]

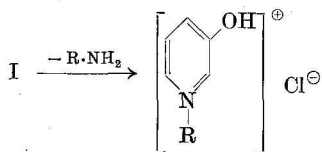
(Eingegangen am 1. Februar 1952)

Nach Zincke ist die Aufspaltung des Furankerns und die Umwandlung in quartäre Pyridine möglich. Es wurde festgestellt, daß man über diese Reaktion auch zu Pyrrolen gelangen kann.

Th. Zincke¹⁾ fand, daß Furfurol sich mit primären aromatischen Aminen und deren Hydrochloriden leicht unter Aufspaltung des Furanrings zu den rotgefärbten α -Oxy-glutacondialdehyd-dianilen (I) nach folgendem Reaktionsschema umsetzt:

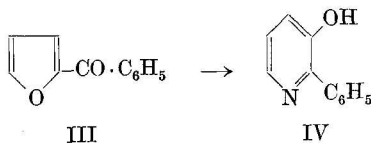


Durch Erhitzen dieser rotgefärbten Oxy-glutacondialdehyd-dianile in Alkohol oder Eisessig erhält man unter Entfärbung und Ringschluß 3-Oxy-*N*-aryl-pyridinium-chloride, wobei ein Molekül Arylamin abgespalten wird:



Auf diese Art ist nur die Darstellung von quartären Pyridinverbindungen aus Furfurol möglich. Es war nun reizvoll, die Frage zu prüfen, ob die Aufspaltung des Furankerns auch mit Ammoniak durchzuführen ist, um das Entstehen von quartären Verbindungen

zu verhindern. Dabei wurde festgestellt*), daß sich eine solche Aufspaltung beim Phenyl- α -furyl-ke-ton (III) bewirken läßt, wobei 3-Oxy-2-phenyl-pyridin (IV) in glatter Reaktion entsteht:

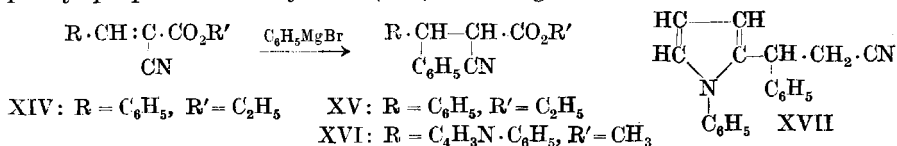


Bei der Aufspaltung des Furfurols mit Sulfanilsäureamid und dessen Hydrochlorid in Alkohol und Ringschluß des entstandenen roten Zwischenproduktes sollte man nach Zincke¹⁾ das 3-Oxy-*N*-[4-sulfamido-phenyl]-pyridinium-chlorid erwarten. Das Ergebnis des Versuchs deutete aber auf einen anderen Reaktionsverlauf hin. Aus dem vermutlich entstehenden roten Zwischenprodukt V bildet sich unter Wasser- und Salzsäureabspaltung das Anil des *N*-[4-Sulfamido-phenyl]-pyrrol-aldehyds und daraus schließlich durch Ab-

* I. Mittel.: *Angew. Chem.* **61**, 446 [1949]; *B.* **85**, 202 [1952].

¹⁾ *B.* **38**, 3824 [1905].

E. P. Kohler und M. Reimer²⁾ Phenylmagnesiumbromid zu α -Cyan- β , β -di-phenyl-propionsäure-äthylester (XV) nach folgendem Schema an:



Durch Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid an α -Cyan- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (X) konnte der α -Cyan- β -phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-propionsäure-methylester (XVI) erhalten werden, aus dem man durch Verseifung und Decarboxylierung das β -Phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-propionitril (XVII) gewinnt.

J. K. Jurjew³⁾ konnte nur unter extremen Bedingungen aus Furan und Anilin bei 465° *N*-Phenyl-pyrrrol erhalten.

Beschreibung der Versuche

N-[4-Sulfamido-phenyl]-pyrrrol-aldehyd-(2) (VII): Zu dem siedenden Gemisch von 17.2 g Sulfanilsäureamid (0.1 Mol), 20.8 g Sulfanilsäureamid-hydrochlorid, 60 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser tropft man unter Rühren während 1 Stde. 9.6 g (0.1 Mol) Furfurol, in 20 ccm Alkohol gelöst. Dann erhitzt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rühren auf dem Dampfbad. Nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasserdampf erhält man 23.5 g braune Kristalle, die, aus viel Wasser mit Tierkohle umkristallisiert, 10.5 g farblose Kristalle des *N*-[4-Sulfamido-phenyl]-pyrrrol-aldehyds-(2) vom Schmp. 197–198° ergeben. Zur Analyse werden sie nochmals aus Wasser umkristallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich verändert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (250.3) Ber. N 11.20 Gef. N 11.04

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Dunkelweinsteine Kristalle vom Schmp. 234° (aus Alkohol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}$ (430.3) Ber. C 47.45 H 3.28 N 19.53 Gef. C 47.49 H 3.77 N 19.42

N-[*m*-Cyan-phenyl]-pyrrrol-aldehyd-(2) (VIII): Zu der siedenden Lösung von 35.4 g 3-Amino-benzonitril (0.3 Mol), 46.5 g 3-Amino-benzonitril-hydrochlorid (0.3 Mol) in 180 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser tropft man unter Rühren 28.8 g Furfurol (0.3 Mol) in 30 ccm Alkohol während einer Stunde. Dann rührt man noch unter weiterem Sieden 90 Min. nach und treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab. Man kristallisiert den Rückstand aus viel Wasser um und erhält 16.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 143° und aus dem dunklen Rückstand durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Tierkohle nochmals 16.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°; Gesamtausbe. 32.2 g (55% d. Th.). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den *N*-[*m*-Cyan-phenyl]-pyrrrol-aldehyd-(2) in farblosen Nadelchen vom Schmp. 145°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ (196.2) Ber. C 73.46 H 4.11 Gef. C 73.71 H 4.01

α -Cyan- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (X): 17.7 g α -Cyan- β -furyl-acrylsäure-methylester (0.1 Mol) werden mit 10 ccm Anilin und 14 g Anilin-hydrochlorid in 30 ccm Alkohol 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Die tiefrote Lösung färbt sich allmählich braunrot und schließlich braun. Nach Stehenlassen über Nacht werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen, um harzige Bestandteile zu entfernen. Man erhält 6.6 g (26% d. Th.) graue Nadelchen vom Schmp. 151.5°.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den α -Cyan- β -[*N*-phenyl-pyrryl]-acrylsäure-methylester in schwach gelblichen Nadelchen vom Schmp. 153°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (252.3) Ber. C 71.44 H 4.79 N 11.11 Gef. C 71.50 H 5.00 N 11.13

²⁾ Amer. chem. Journ. **33**, 333 [1905] (C. 1905 I, 1389).

³⁾ B. **69**, 1944 [1936].

α -Cyan- β -[*N*-(*p*-chlor-phenyl)-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (XI): 17.7 g α -Cyan- β -furyl-acrylsäure-methylester (0.1 Mol) werden mit 13 g *p*-Chlor-anilin und 17 g *p*-Chlor-anilin-hydrochlorid in 30 ccm Alkohol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs tiefrote Lösung ist dann braun. Nach dem Abkühlen werden die ausgeschiedenen Nadelchen abgesaugt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat hell ist. Man erhält 7.7 g (27% d.Th.) graue Nadelchen vom Schmp. 169°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und dann noch einmal aus Alkohol erhält man den α -Cyan- β -[*N*-(*p*-chlor-phenyl)-pyrryl]-acrylsäure-methylester in langen, gelben Nadelchen vom Schmp. 169–170°.

$C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 9.77 Gef. N 9.65

α -Cyan- β -[*N*-(*p*-fluor-phenyl)-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (XII): 53 g α -Cyan- β -furyl-acrylsäure-methylester (0.3 Mol), 39.5 g *p*-Fluor-anilin und 54 g *p*-Fluor-anilin-hydrochlorid werden in 200 ccm Alkohol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Nach Umlösen aus Alkohol mit Tierkohle und nochmaligem Umlösen aus Alkohol erhält man eine gallertartige Ausscheidung; schließlich gewinnt man durch Lösen in Aceton und Verdampfen des größten Teils des Lösungsmittels den α -Cyan- β -[*N*-(*p*-fluor-phenyl)-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester in gelben Kristallen vom Schmp. 153°.

$C_{15}H_{11}O_2N_2F$ (270.5) Ber. C 66.66 H 4.10 N 10.37 Gef. C 66.50 H 4.35 N 10.33

α -Cyan- β -[*N*-(3,4-dichlor-phenyl)-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (XIII): 35.4 g α -Cyan- β -furyl-acrylsäure-methylester (0.2 Mol) werden mit 35 g 3,4-Dichlor-anilin und 44.0 g 3,4-Dichlor-anilin-hydrochlorid in 100 ccm Alkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die zuerst tiefrote Lösung ist dann braun gefärbt. Nach dem Erkalten saugt man die abgeschiedenen Nadeln ab und wäscht sie gut mit Alkohol; Ausb. 13.0 g schwach grünliche Nadelchen vom Schmp. 184–185° (20% d.Th.).

Durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle erhält man den α -Cyan- β -[*N*-(3,4-dichlor-phenyl)-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 192–193°.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$ (321.2) Ber. C 56.09 H 3.14 N 8.72 Gef. C 56.01 H 3.34 N 8.75

α -Cyan- β -phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-propionsäure-methylester (XVI): Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 13 g Magnesiumspänen und 87 g Brombenzol in 400 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren die warme Lösung von 126 g α -Cyan- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-acrylsäure-methylester (X) in 600 ccm absol. Benzol. Nachdem man die Lösungsmittel zum größten Teil auf dem Wasserbad abgedampft hat, zersetzt man den Kolbenrückstand mit Eis und verd. Salzsäure. Man erhielt 100 g graue Kristalle des α -Cyan- β -phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-propionsäure-methylesters (XVI) vom Schmp. 146°, die zur Analyse nochmals aus Alkohol umkristallisiert wurden, ohne daß sich der Schmelzpunkt änderte.

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330.4) Ber. C 76.29 H 5.49 N 8.48 Gef. C 76.49 H 5.72 N 8.11

β -Phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl]-propionitril (XVII): 100 g α -Cyan- β -phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl-(2)]-propionsäure-methylester (XVI) werden mit 13.2 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser 15 Min. im Dampfbad erhitzt. Dann wird die klare Lösung angesäuert, mit verd. Salzsäure ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers erhitzt man den Rückstand mit 100 ccm Chinolin 15 Min. auf 170°. Dann wird das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand ausgeäthert und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers und Stehenlassen über Nacht erhält man 55.7 g des β -Phenyl- β -[*N*-phenyl-pyrryl]-propionitrils vom Schmp. 85°. Zur Analyse wird aus Cyclohexan umkristallisiert, ohne daß sich der Schmelzpunkt ändert.

$C_{19}H_{16}N_2$ (272.3) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29 Gef. C 83.90 H 6.14 N 9.93