

weißen Kristallen aus; Rohausb. 2.3 g vom Schmp. 122°. Zur Reinigung wird es aus Isoamylalkohol (2.3 g aus 25 ccm) umkristallisiert; Ausb. 2 g vom Schmp. 127°. $[\alpha]_D^{25}$: $-2.60^{\circ} \times 13/0.2970 \times 1 = -114^{\circ}$ (in Chloroform).

$C_{27}H_{27}O_{10}N$ (453.4) Ber. C 55.63 H 5.96 N 3.09 Gef. C 55.63 H 5.96 N 3.14

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker. Durch Entacetylierung mit Natriummethylat in Methanol bei Raumtemperatur erhält man das freie Fructosid in sehr guter Ausbeute zurück.

Die Spaltung mit Oxalsäure und wenig Wasser geht recht glatt bei Raumtemperatur vor sich. Beim Stehenlassen von 4.5 g des Tetraacetats in 150 ccm absol. Methanol mit 0.9 g wasserfreier Oxalsäure und 0.2 ccm Wasser während 24 Stdn. kristallisiert der größte Teil des oxalsauren *p*-Anisidins aus der Lösung aus. Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt, neben einem weiteren Teil des Oxalates, in krist. Form die Tetraacetyl-*d*-fructopyranose. Zur Reinigung wird der gesamte Rückstand (3.1 g) mit Chloroform aufgenommen und vom restlichen Salz abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der krist. Rückstand aus 10 ccm absol. Äthanol umkristallisiert; Ausb. 1.8 g vom Schmp. 132°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Tetraacetyl-fructopyranose¹⁰⁾ zeigt keine Erniedrigung. $[\alpha]_D^{25}$: $-2.25^{\circ} \times 13/0.3022 \times 1 = -90.9^{\circ}$ (in Chloroform)¹²⁾.

Tetraacetyl-*d*-glucosyl-äthylurethan (III; $\cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$ statt NH_2)⁹⁾.

3.5 g ($1/100$ Mol) 2.3.4.6-Tetraacetyl-*d*-glucosylamin(III) werden in 10 ccm absol. Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und kräftigem Rühren tropfenweise langsam mit 1.1 g ($1/80$ Mol) Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Nach halbstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse mehrfach mit 25 ccm kaltem Wasser verrieben, bis sie fest geworden ist. Nach dem Trocknen im Exsiccator wird sie in 20 ccm absol. Methanol gelöst, die Lösung durch Kohle filtriert — sie ist dann farblos — und das Filtrat mit Eiswasser gefällt. Dabei fällt ein Sirup, der nach längerem Aufbewahren bei 0° fest wird. Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt — 1.6 g (40% d.Th.) vom Schmp. 87–89° — entweder aus Amylalkohol (1 g aus 20 ccm) umkristallisiert oder aus Tetrahydrofuran (1 g in 10 ccm) mit Wasser bis fast zur beginnenden Trübung ausgefällt. Im Lauf von 2 Tagen kristallisieren 0.6–0.7 g weißer Kristalle vom Schmp. 104° aus. $[\alpha]_D^{25}$: $+0.20^{\circ} \times 3.00/0.038 \times 1 \times 4.17 = +10.7^{\circ}$ (in Chloroform).

$C_{17}H_{25}O_{11}N$ (419.4) Ber. C 48.68 H 5.96 N 3.14 Gef. C 48.76 H 5.89 N 3.18

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

97. Heinrich Leditschke: Über die Aufspaltung des Furankerns, IV. Mittel.*): Notiz über durch Dibenzofuran, Carbazol und Indol-Reste substituierte 3-Oxy-pyridine

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

(Eingegangen am 6. Februar 1953)

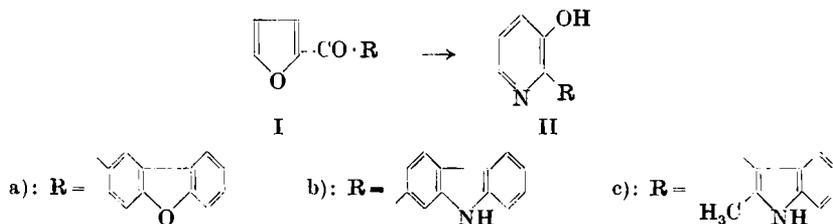
Es werden α -Furyl-ketone des Dibenzofurans, Carbazols und Indols durch Erhitzen mit Ammoniak in die entsprechenden 3-Oxy-pyridyl-Verbindungen übergeführt.

In der III. Mitteilung*) wurde gezeigt, daß man das Thienyl-(2)- α -furylketon (I, $R = C_4H_3S$) durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in das 3-Oxy-2-[thienyl-(2)]-pyridin (II, $R = C_4H_3S$) überführen kann.

¹²⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2738 [1915]; E. Pacsu u. F. V. Rich, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3018 [1933].

*) I. Mittel.: Angew. Chem. **61**, 446 [1949]; Chem. Ber. **85**, 202 [1952]; II. Mittel.: ebenda **85**, 483 [1952]; III. Mittel.: ebenda **86**, 123 [1953].

Es schien nun interessant, ein α -Furoyl-keton, das außer einem Furankern einen anellierten Furankern besitzt, wie es beim 3-[α -Furoyl]-dibenzofuran (Ia)¹⁾ der Fall ist, der Einwirkung von Ammoniak zu unterwerfen. Bei diesem Versuch blieb der Benzofurankern intakt, und es entstand das 3-[3-Oxy-pyridyl-(2)]-dibenzofuran (IIa).



Das 2-[α -Furoyl]-9-benzoyl-carbazol (Ib; N·CO·C₆H₅ statt NH), das aus 9-Benzoyl-carbazol und Brenzschleimsäurechlorid, analog der Darstellung von 2.9-Dibenzoyl-carbazol²⁾, erhalten wurde, und das daraus darstellbare 2-[α -Furoyl]-carbazol (Ib) konnte mit alkoholischem Ammoniak und Ammoniumchlorid in das 2-[3-Oxy-pyridyl-(2)]-carbazol (IIb) übergeführt werden.

Analog ergab das aus [2-Methyl-indolyl-(3)]-magnesiumbromid und Brenzschleimsäurechlorid leicht erhältliche 2-Methyl-3-[α -furoyl]-indol (Ic) das 2-Methyl-3-[3-oxy-pyridyl-(2)]-indol (IIc).

Beschreibung der Versuche

3-[3-Oxy-pyridyl-(2)]-dibenzofuran (IIa): 13 g 3-[α -Furoyl]-dibenzofuran¹⁾ (Ia), 3 g Ammoniumchlorid, 15 ccm Äthanol. Ammoniak-Lösung (unter Eiskühlung gesättigt) und 15 ccm Äthanol werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Dann wird der Röhreninhalt mit 300 ccm Wasser versetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der braune Rückstand wird mit 4.5 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser erwärmt. Es bleibt eine geringe Menge eines braunen Harzes zurück. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Lösung mit Tierkohle 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in das alkal. Filtrat erhält man 7.5 g der Verbindung IIa vom Schmp. 223–224° (58% d.Th.). Farblose Blättchen vom Schmp. 233° (zweimal aus Alkohol umkristallisiert).

C₁₇H₁₁O₂N (261.3) Ber. C 78.15 H 4.24 N 5.36 Gef. C 78.14 H 4.24 N 4.95

2-[α -Furoyl]-9-benzoyl-carbazol (Ib; N·CO·C₆H₅ statt NH): Zu 200 g 9-Benzoyl-carbazol und 120 ccm Brenzschleimsäurechlorid in 1200 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren in Anteilen 600 g wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Dann wird noch 4 Stdn. gekocht, danach das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und noch feucht mit Äthanol gewaschen. Man erhält 314 g Rohprodukt; aus Toluol 175 g dunkle Kristalle vom Schmp. 140° (65% d.Th.). Zur Analyse wird aus Alkohol mit Tierkohle und dann nochmals aus Alkohol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 146°.

C₂₄H₁₅O₃N (365.4) Ber. C 78.89 H 4.14 N 3.83 Gef. C 78.88 H 4.29 N 3.80

2-[α -Furoyl]-carbazol (Ib): 73 g 2-[α -Furoyl]-9-benzoyl-carbazol vom Schmp. 140° werden mit 12 g Kaliumhydroxyd in 500 ccm Alkohol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wird dann zum größten Teil verdampft, der Rückstand mit

¹⁾ Ng. Ph. Buu-Hoi u. R. Royer, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 67, 186 [1948].

²⁾ S. G. P. Plant, K. M. Rogers u. S. B. C. Williams, *J. chem. Soc. London* 1935, 744.

Wasser versetzt, abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 50 g der Verbindung Ib (96% d.Th.) vom Schmp. 207°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gelbliche Kristalle vom Schmp. 208–209°.

$C_{17}H_{11}O_2N$ (261.3) Ber. N 5.36 Gef. N 5.19

2-[3-Oxy-pyridyl-(2)]-carbazol (Ib). a) aus 2-[α -Furoyl]-9-benzoyl-carbazol (Ib; $N \cdot CO \cdot C_6H_5$ statt NH): 18.3 g 2-[α -Furoyl]-9-benzoyl-carbazol, 3 g Ammoniumchlorid, 15 ccm äthanol. Ammoniak-Lösung (unter Eiskühlung gesättigt) und 15 ccm Alkohol werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Dann wird der Röhreninhalt mit 1000 ccm Wasser versetzt und das ausgefallene Harz in 5 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser heiß gelöst. Nach dem Abkühlen wird vom Harz (5 g) filtriert und das Filtrat mit Tierkohle 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in das alkal. Filtrat erhält man 8.6 g der Verbindung Ib vom Schmp. 249–250° (66% d.Th.). Aus wäbr. Alkohol gelbliche Kristalle vom Schmp. 255 bis 256°.

$C_{17}H_{12}ON_2$ (260.3) Ber. N 10.79 Gef. N 10.73

b) aus 2-[α -Furoyl]-carbazol (Ib): 13 g Verbindung Ib, 3 g Ammoniumchlorid, 15 ccm äthanol. Ammoniak-Lösung (unter Eiskühlung gesättigt) mit 15 ccm Alkohol werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Man erhält 10.7 g der Verbindung Ib vom Schmp. 253° (82% d.Th.). Nach Lösen im Alkohol und Verdampfen des größten Teils des Lösungsmittels 7.7 g graue Kristalle vom Schmp. 255° (59% d.Th.).

2-Methyl-3-[α -furoyl]-indol (Ic): Zu 24 g Magnesiumspänen und 131 g 2-Methyl-indol in 500 ccm absol. Äther werden 109 g Äthylbromid zugetropft und dann $\frac{1}{2}$ Stde. nachgerührt. Dann tropft man 130.5 g Brenzschleimsäurechlorid zu und erhitzt noch 1 Stde. auf dem Dampfbad. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, die rötlichen Kristalle werden nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Durch Lösen in Alkohol und Verdampfen des größten Teils erhält man 140 g violette Kristalle der Verbindung Ic vom Schmp. 162° (62.5% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz einer Spur Kaliumcarbonat entstehen orangefarbene Kristalle vom Schmp. 162°.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. N 6.22 Gef. N 6.15

2-Methyl-3-[3-oxy-pyridyl-(2)]-indol (Iic): 11.2 g der Verbindung Ic, 3 g Ammoniumchlorid, 15 ccm äthanol. Ammoniak-Lösung (unter Eiskühlung gesättigt) mit 15 ccm Alkohol werden wie bei Ib beschrieben erhitzt und aufgearbeitet. Man erhält 6 g der Verbindung Iic vom Schmp. 220° (54% d.Th.); aus wäbr. Alkohol schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 221°.

$C_{14}H_{12}ON_2$ (224.3) Ber. C 74.98 H 5.39 N 12.50 Gef. C 74.83 H 5.73 N 12.40