

ALFRED TREIBS und OTTO HITZLER
 SYNTHESEN N-SUBSTITUIERTER PYRROLE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
 (Eingegangen am 25. Februar 1957)

Butadien-tetrabromid gibt mit primären Aminen *N*-substituierte Pyrrole.
 Ein Aminopyrrol konnte in ein [Pyrryl-(N)]-pyrrol übergeführt werden.

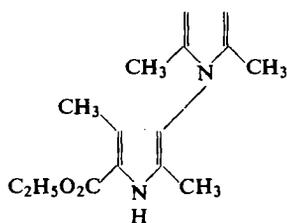
Kürzlich teilten wir eine neuartige Synthese *N*-substituierter Pyrrole mit¹⁾, die vom α,α' -Dibrom-adipinsäure-dinitril mit Aminen über Dicyanpyrrolidinderivate zu Pyrrol-derivaten führt. Umsetzung von Aminen mit dem leicht zugänglichen Butadien-tetrabromid könnte nun in ähnlicher Weise über ein Dibrom- oder Diaminopyrrolidinderivat durch Abspaltung von Bromwasserstoff oder Amin *N*-substituiertes Pyrrol ergeben.

Der Versuch bestätigte die Erwartung. Durch Umsetzung mit Anilin und mit Benzylamin konnten *N*-Phenyl-pyrrol bzw. *N*-Benzyl-pyrrol erhalten werden. *N*-Methyl-pyrrol entstand nur in sehr geringer Menge, das unsubstituierte Pyrrol nur in Spuren, während die Reaktion bei Naphthylaminen versagte.

Die Reaktionsfähigkeit des Butadien-tetrabromids, und zwar sowohl des hochschmelzenden wie auch des tiefer schmelzenden Isomeren²⁾, geht daher der des Dibrom-adipinsäure-dinitrils vollkommen parallel. Zwischenprodukte der Reaktion ließen sich auch hier nicht isolieren; es kann daher nicht entschieden werden, ob zuerst alles Brom ausgetauscht wird und dann Ringschluß und Amin-Abspaltung erfolgt oder ob vor dem Ringschluß bereits Doppelbindungen gebildet werden. Beide Pyrrolsynthesen sind nicht sehr ergiebig, und ihr Gelingen wird durch die Natur des primären Amins bestimmt.

Zur Charakterisierung der Pyrrole wurden die Azofarbstoffe mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumsalz hergestellt. Während *N*-Phenyl-pyrrol einen Monoazofarbstoff lieferte, entstand mit *N*-Benzyl-pyrrol ein Tris-azofarbstoff.

Wir setzten uns weiterhin zum Ziel, die Eignung eines Aminopyrrols für die Pyrrolsynthese nach KNORR-PAAL mit 1,4-Dicarbonylverbindungen zu untersuchen. Ver-



wendet wurde 3-Amino-2,4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol³⁾, dessen Darstellung Herr A. KUHN ganz erheblich verbessert hat. Es entsteht durch Reduktion des Nitrosopyrrols mit Dithionit sehr bequem in hervorragender Ausbeute.

Umsetzung mit Acetylaceton ergibt das 3-[2,5-Dimethyl-pyrryl-(1)]-2,4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol, den ersten Vertreter der [Pyrryl-(N)]-pyrrole.

¹⁾ A. TREIBS und F. NEUMAYR, Chem. Ber. **90**, 76 [1957].

²⁾ W. H. PERKIN und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] **87**, 857 [1905].

³⁾ H. FISCHER und A. STERN, Liebigs Ann. Chem. **446**, 239 [1925]; H. FISCHER und K. ZEILE, ebenda **483**, 257 [1930].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Phenyl-pyrrol: 15 g (0.04 Mol) *Tetrabrombutan* wurden mit 18.6 g (0.2 Mol) *Anilin* vermischt, wobei Reaktion eintrat. Nach einigen Minuten war auf dem Wasserbad die Ehrlich-Reaktion positiv. Das Reaktionsgemisch wurde darauf 3 Stdn. auf 150–160° erhitzt und mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand konnten 81.4% d. Th. an *Anilin* als Hydrobromid wiedergewonnen werden. Die Ätherlösung wurde viermal mit je 20 ccm 0.5 *n* HCl, dann mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und der Äther abdestilliert, der Rückstand bei 80°/14 Torr sublimiert. Zur Isolierung konnte das *N*-Phenyl-pyrrol vom *Anilin* auch durch Wasserdampfdestillation der mit 2 *n* HCl angesäuerten Reaktionsmischung getrennt werden.

Die Ausbeute an *N*-Phenyl-pyrrol vom Schmp. 59–61° betrug 0.6 g (10.4% d. Th., bezogen auf *Tetrabrombutan*). Das Produkt wurde durch den Misch-Schmp. identifiziert.

Versuche, die Umsetzung in Pyridin mit äquimolaren Mengen an *Tetrabrombutan* und *Anilin* durchzuführen, verliefen weniger erfolgreich. Ergebnis wurde versucht, äquimolare Mengen *Tetrabrombutan* und *Anilin* mit K₂CO₃ in Benzol, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Glykol umzusetzen.

Der *Azofarbstoff* mit *Azophorrot* wurde aus Eisessig in 68-proz. Ausbeute als rotes Kristallpulver erhalten. Nach Umkristallisation aus Alkohol schmolz er bei 169°.



N-Benzyl-pyrrol: 21.4 g (0.2 Mol) *Benzylamin* wurden mit 15 g (0.04 Mol) *Tetrabrombutan* 1 Stde. auf 160–170° erhitzt, dann mit 50 ccm *n* HCl versetzt und über eine Kolonne mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und die äther. Lösung nach dem Trocknen mit CaCl₂ destilliert. Der bei 120–126°/14 Torr übergelende Anteil wurde nochmals fraktioniert und die bei 122–124° siedende Fraktion gesammelt. Ausbeute an *N*-Benzyl-pyrrol vom Schmp. 14–17° 1.62 g (25.8% d. Th.). Das Produkt gab starke Ehrlich-Reaktion in der Kälte und färbte sich an der Luft bald braun.

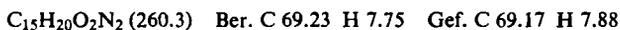
Azofarbstoff mit *Azophorrot*: Nach Umkristallisation aus Alkohol braune, glänzende Nadeln vom Schmp. 125–127°.



N-Methyl-pyrrol wurde als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. 112–115° gewonnen. Die daraus dargestellte Quecksilberverbindung zeigte den von H. FISCHER und R. MÜLLER⁴⁾ angegebenen Zersetzungspunkt von 121–127°.

Der *Azofarbstoff* mit *Azophorrot*, aus Alkohol dunkelbraunes mikrokrist. Produkt vom Schmp. 182–185°, schien noch uneinheitlich zu sein.

3-[2.5-Dimethyl-pyrrol-(1)]-2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol: 1.14 g (0.01 Mol) *Acetonyl-aceton* wurden mit 1.82 g (0.01 Mol) *3-Amino-2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol* in 20 ccm Eisessig ½ Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde bis zur Trübung Wasser zugegeben und die nach kurzem Stehenlassen ausgefallene Kristallmasse abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Blättchen nach Sublimation bei 135–140°/14 Torr, Schmp. 143–144°, Ausb. 2.1 g (81% d. Th.). Der Ehrlich-Farbstoff war bei niedriger Temperatur rot, besonders beim Erhitzen war er am Glase rot tingierend, eine Erscheinung, die sonst bei der Ehrlich-Reaktion nicht beobachtet wird.



⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 148, 164 [1925].