

## ALFRED TREIBS und ANTON DIETL

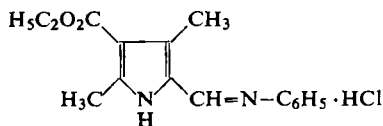
## Notiz über die Anlagerung von Isonitril an Pyrrole

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule München

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Isonitrile können in elektrophiler Reaktion an Pyrrole angelagert werden zu Aldehydanilen.

In Fortführung der Substitutionsreaktionen von Pyrrolen durch Anlagerung additionsfähiger Verbindungen wie Isocyansäureester<sup>1)</sup>, Keten und Diketen<sup>2)</sup>, Acrylsäurederivate<sup>3)</sup> haben wir jetzt auch Isonitrile geprüft. Phenylisonitril reagiert mit Alkylpyrrol, aber auch mit dem weniger aktiven<sup>4)</sup> 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Wesentlich erleichtert wird die Anlagerung unter der Wirkung von Chlorwasserstoff, wobei das Hydrochlorid des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-(5)-anils (I) entstand; dessen alkalische Hydrolyse ergab den bekannten Aldehyd.



I

Mit 1-Methyl-pyrrol entstand unter den gleichen Bedingungen bereits durch Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes bei der Aufarbeitung unmittelbar 1-Methyl-pyrrol-aldehyd-(2), der als Oxim und Semicarbazon identifiziert wurde. Beim hochaktiven 2,4-Dimethyl-pyrrol wurde auch Dipyrrolmethen beobachtet.

Durch Addition von Phenylisonitril an Phenylmethylpyrazolon ohne Katalysator hatten M. PASSERINI und V. CASINI<sup>5)</sup> über das Anil den Aldehyd des Phenylmethylpyrazolons erhalten. Weit überwiegend reagieren die Isonitrile nucleophil, z.B. bei der Addition von Chlorwasserstoff, von Aminsalzen zu Formamidin, von Säurechloriden zu  $\alpha$ -Ketosäurederivaten<sup>6,7)</sup>, ebenso bei der Passerini-Reaktion<sup>8)</sup> mit Phenol über Salicylaldehyd-anil (die Verbindung ist zwar nicht isoliert, aber als Zwischenprodukt wahrscheinlich gemacht worden und dürfte entsprechend dem Pyrazolon-aldehyd gebildet worden sein) zum *o*-Hydroxyphenylglyoxal-dianil. Auch die neuerdings gefundene Kondensation mit Amin und Carboxylderivat zu Aminoessigsäureamid-Derivaten formulieren I. UGI und C. STEINBRÜCKNER<sup>9)</sup> mit Isocyanid als nucleophilem Reaktionspartner.



1) A. TREIBS und W. OTT, Liebigs Ann. Chem. **577**, 119 [1952].

2) A. TREIBS und K. H. MICHL, Liebigs Ann. Chem. **577**, 129 [1952].

3) A. TREIBS und K. H. MICHL, Liebigs Ann. Chem. **589**, 163 [1954].

4) A. TREIBS und G. FRITZ, Liebigs Ann. Chem. **611**, 162 [1958].

5) Gazz. chim. ital. **67**, 332 [1937]. <sup>6)</sup> I. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **270**, 267 [1892].

7) s. a. I. UGI, Angew. Chem. **71**, 386 [1959].

<sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. **54**, 639, 670 [1924].

9) Angew. Chem. **72**, 267 [1960].

Ebenso wie bei der Addition an das Pyrazolonderivat wirkt das Isonitril auch bei der Umsetzung mit Pyrrol als elektrophiles Agens. Die mesomere Grenzform A ist also nicht allein wirksam, sondern auch B mit elektrophilem C-Atom kann bei geeignetem Reaktionspartner in Erscheinung treten. Die stark nucleophilen Pyrrole sind besonders geeignet, die elektrophile Natur eines Reagenzes aufzufinden. Bei der Reaktion in saurer Lösung ist die intermediäre Bildung des Ameisensäure-phenylimidchlorides,  $C_6H_5-N=CHCl$ , wahrscheinlich, das auch elektrophil reagiert. Die bei Kohlenoxyd sehr ausgeprägte elektrophile Reaktionsweise findet sich demnach in begrenztem Umfang auch noch bei Isonitrilen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-(5)-anil-hydrochlorid*: In die Lösung von 0.8 g (0.005 Mol) *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* in 20 ccm Äther wurde Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurden 0.6 g (0.005 Mol) *Phenylisonitril* zugegeben, wobei sofort lebhaftere Reaktion eintrat. Nach Neutralisieren mit Ammoniak wurde mit etwas Eis 3 Stdn. stengelassen. Die hellgelbe, feinkristalline Substanz vom Schmp.  $216^\circ$  ließ sich nicht umkristallisieren.

$C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$  (306.8) Ber. C 62.62 H 6.24 Cl 11.55 N 9.13  
Gef. C 62.05 H 6.46 Cl 11.66 N 9.40

*2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl-pyrrol*: Das Anil-hydrochlorid wurde in Äthanol mit Natriumcarbonat gekocht. Die Kristallisation des entstandenen *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyds-(5)*, Schmp.  $164^\circ$ , wurde durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

*1-Methyl-2-formyl-pyrrol*: In die Lösung von 0.8 g *1-Methyl-pyrrol* in 10 ccm Äther wurde Chlorwasserstoff eingeleitet; nach Zugabe von 1.1 g *Phenylisonitril* setzte sofort heftige Reaktion ein. Nachdem mit konz. Ammoniak neutralisiert worden war, wurde 1 Tag stengelassen und hierauf der entstandene *1-Methyl-pyrrol- $\alpha$ -aldehyd* als *Semicarbazon*<sup>10)</sup> (Schmp.  $205^\circ$ , Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat ohne Depression) und als *Oxim* nachgewiesen.

*Oxim*: In Äthanol mit wäbr. Hydroxylamin nach kurzem Stehenlassen in Eis, Schmp.  $152^\circ$ .

$C_6H_8N_2O$  (124.1) Ber. C 58.03 H 6.49 N 22.58 Gef. C 58.24 H 6.63 N 22.19

<sup>10)</sup> A. TREIBS und A. DIETL, Liebigs Ann. Chem. 619, 80 [1958].