

Synthesen von Heterocyclen, 86. Mitt.:

Über die Reaktion von Oxalylchlorid mit
hydroaromatischen Ketonanilen

Von

E. Ziegler, F. Hradetzky und M. Eder

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 1. Juli 1966)

Cyclanon-anile reagieren mit Oxalylchlorid in einfacher Weise
zu 1-Phenyl-4,5-polymethylen-2,3-dion-pyrrolen.

The anils of cyclanones react with oxalyl chloride yielding
1-phenyl-4,5-polymethylene-pyrrol-2,3-dion.

Kötz und Hesse¹ haben erstmalig den Versuch unternommen, Oxal-
ester (z. B. 1) hydroaromatischer Ketone mit Anilin zur Reaktion zu brin-
gen, ohne eine genaue Beschreibung der dabei entstehenden Pyrrolidon-
derivate zu geben. Horwitz² untersuchte die erwähnte Umsetzung genauer
und fand, daß sich diese substituierten Pyrrolidone mit konz. Salzsäure
zu den entsprechenden Polymethylenpyrrolen verseifen lassen.

Einen anderen Weg zu ihrer Synthese zeigten vor kurzem Beer und
Turner³ auf, wonach sich 3-Acetoxy-2,4,5,6-tetrahydro-2-oxobenzofuran
mit Anilin zu 4,5,6,7-Tetrahydro-1-phenyl-isatin-3-anil kondensiert.

Da beide Varianten relativ umständlich sind, schien es erfolgver-
sprechend und wesentlich einfacher, Cyclanonanile mit Oxalylchlorid
umzusetzen. Diese stark exotherm verlaufende Reaktion führt tatsächlich
in guter Ausbeute zu den entsprechenden Polymethylen-1-phenyl-2,3-
dion-pyrrolen (3 bis 6).

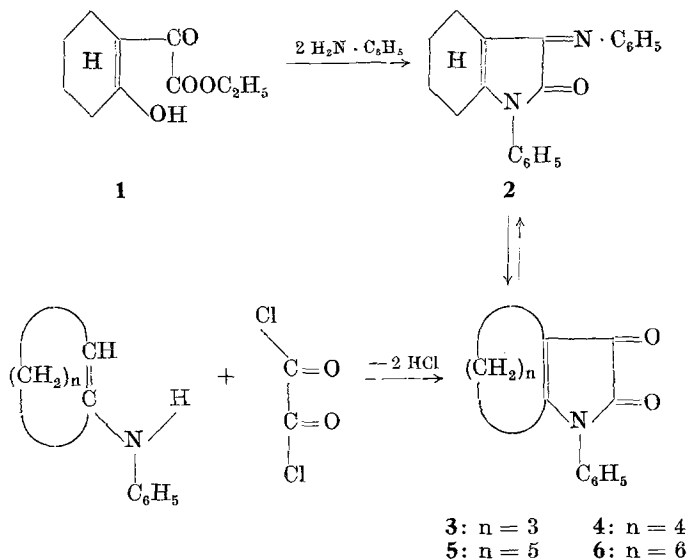
¹ A. Kötz und L. Hesse, Ann. Chem. **342**, 309 (1905).

² L. Horwitz, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4060 (1953).

³ R. J. S. Beer und R. W. Turner, J. Chem. Soc. [London] **1965**, 1648.

Im Gegensatz zu der Annahme von *Mühlstaedt* und *Reimer*⁴, wonach bei Einwirkung von Oxalylbromid auf tert. Enamine vorerst Dihydrobromide als Zwischenstufen gebildet werden, ist im Falle der Enamine (Cyclanon-anile) keine Entstehung salzartiger Vorstufen zu beobachten. Die Reaktion scheint vielmehr in einem Schritt zu verlaufen. Ob dabei der von *Hassel*⁵ beschriebene Dioxan—Oxalylchlorid-Komplex an der Umsetzung beteiligt ist, kann nicht gesagt werden, obgleich Dioxan das beste Medium für den Ablauf dieser Reaktion darstellt.

Um die Struktur der mit Oxalylchlorid hergestellten Verbindungen zu beweisen, ist nach *Horwitz*² N-Phenyl-3-anilido-4,5,6,7-tetrahydroisatin mit HCl verseift worden. Ein Mischschmelzpunkt mit **4** hat keine Depression ergeben.



Die rückläufige Umwandlung des Isatins (**4**) in sein Anil (**2**) gelingt — im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Autoren² — leicht durch Erhitzen der beiden Komponenten auf 150°.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma J. R. Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Herstellung von Polymethylen-1-phenyl-2,3-dion-pyrrolen (**3** bis **6**)

Zu dem in trockenem Dioxan gelösten Anil gibt man molare Mengen Oxalylchlorid und erhitzt 2 Stdn. auf 100°. Nach Abdampfen des Lö-

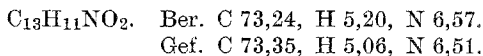
⁴ M. *Mühlstaedt* und J. *Reimer*, Z. Chem. 4 (2) 70 (1964); Chem. Abstr. **61**, 581 f (1964).

⁵ O. *Hassel*, Dansk Tidsskr. Farm. **36**, 41 (1962); Chem. Abstr. **57**, 9228 c (1962).

sungsmittels wird mit Äthanol angerieben und aus Äthanol umkristallisiert.

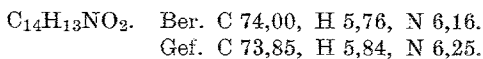
1. *1-Phenyl-4,5-trimethylen-2,3-dioxo-pyrrol* (3)

Aus 5 g Cyclopentanonanil und 4,5 g Oxalylchlorid erhält man **3** in Form farbloser Nadeln, Schmp. 188°; Ausb. 2,5 g (37% d. Th.).



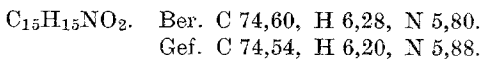
2. *1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydroisatin* (4)

4 g Cyclohexanon-anil und 3 g Oxalylchlorid ergeben 3,7 g (73,8% d. Th.). Die Substanz kristallisiert in farblosen Prismen; Schmp. 195°.



3. *1-Phenyl-4,5-pentamethylen-2,3-dioxo-pyrrol* (5)

Aus 4 g Cycloheptanon-anil und 2,6 g Oxalylchlorid. Farblose Nadeln. Schmp. 199°. Ausb. 3,9 g (75% d. Th.).



4. *1-Phenyl-4,5-hexamethylen-2,3-dioxo-pyrrol* (6)

Aus 4g Cyclooctanon-anil und 2,5g Oxalylchlorid werden 4,2g (84% d. Th.) erhalten. Farblose Prismen, Schmp. 231°.

