

Synthesen von Heterocyclen, 103. Mitt.:

Über Reaktionen mit Oxalylehlorid

(Kurze Mitteilung)

Von

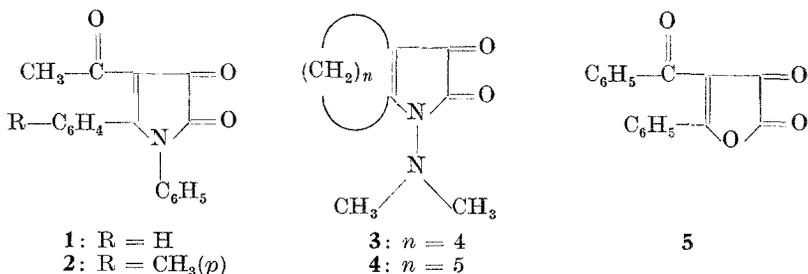
E. Ziegler, M. Eder, C. Beleggratis und E. Prewedourakis

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 6. Juli 1967)

Nach E. Ziegler und Mitarb.¹ reagieren Cyclanonanile mit Oxalylehlorid in einfacher Weise zu 1-Phenyl-4,5-polymethylen-2,3-dion-pyrrolen. Aus diesem Grunde ist versucht worden, weitere 1,3-wasserstoffaktive Verbindungen einer analogen Cyclisierung zuzuführen.

So läßt sich z. B. N-Phenyl-benzoylacetamin in Toluol mit Oxalylehlorid zum 1,5-Diphenyl-4-acetyl-pyrrol-2,3-dion (1) kondensieren.



Analog reagieren in recht guter Ausbeute N,N-disubstituierte Cyclanonanilhydrazone zu den Verbindungen 3 und 4.

Goerdeler und Sappelt² berichten über die Einwirkung von Oxalylehlorid auf N-substituierte Benzamidine unter Bildung von Imidazolidinonen, deren thermisches Verhalten genau untersucht worden ist. In der

¹ E. Ziegler, F. Hradetzky und M. Eder, Mh. Chem. **97**, 1391 (1966).

² J. Goerdeler und R. Sappelt, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967).

Zwischenzeit ist es uns gelungen, Dibenzoylmethan mit Oxalylechlorid in Äther bei 20° umzusetzen, wobei das gelb gefärbte 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion (5) entsteht. Es ist der erste Vertreter dieser Körperklasse, denn alle Versuche, Furan-2,3-dione zu synthetisieren, schlugen bisher fehl. So haben *Fleck* u. a.³ festgestellt, daß bei der Abspaltung von HBr aus 4-Brom-4,5-dihydrofuran-2,3-dionen nicht der gewünschte Körper entsteht, sondern Zersetzung eintritt.

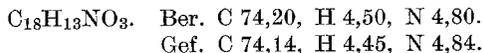
Die von uns dargestellte Verbindung 5 vom Schmp. 120° zeigt eine gewisse Labilität, da beim Erhitzen auf 130—140° lebhafte CO-Entwicklung einsetzt. Nach Beendigung der Decarboxylierung verfestigt sich die Schmelze zu einem farblosen Produkt (Schmp. 276°) der Zusammensetzung C₁₅H₁₀O₂. In welcher Art dieses Bruchstück, das entweder als 1,3-Dipol oder als Dibenzoylcarben auftreten kann, weiterreagiert, ist bisher unbekannt. Davon und über weitere Reaktionen dieser Art wird noch berichtet werden.

Der Fa. J. R. Geigy AG., Basel, sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

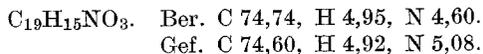
1. 1,5-Diphenyl-4-acetyl-pyrrol-2,3-dion (1)

2 g N-Phenylbenzoylacetonamin, gelöst in 100 ml absol. Toluol, werden bei 0° mit 1,1 g Oxalylechlorid versetzt, nach Zugabe von Alkohol kurz zum Sieden erhitzt und zur Trockne eingedampft. Es resultieren gelbe Nadeln, welche, aus Essigester umkristallisiert, einen Schmp. von 190° zeigen. Ausb. 1,3 g (53,5% d. Th.).



2. 1-Phenyl-4-acetyl-5-p-tolyl-pyrrol-2,3-dion (2)

Analog zu 1 erhält man aus 4 g N-Phenyl-p-toluoyl-acetonamin und 2 g Oxalylechlorid in 150 ml absol. Toluol eine gelbe Kristallmasse, welche aus Essigester umkristallisiert wird. Schmp. 181°; Ausb. 2 g (41,6% d. Th.).



3. 1-Dimethylamino-4,5-tetramethylen-pyrrol-2,3-dion (3)

Zu einer Lösung von 5,3 g N,N-Dimethyl-cyclohexanonhydrazon in 200 ml absol. Äther fügt man unter Köhlen 5,3 g Oxalylechlorid zu, worauf sich ein Öl abscheidet, welches nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen erstarrt. Aus Methanol—Wasser erhält man die Verbindung 3 vom Schmp. 160°; Ausb. 5 g (61% d. Th.).



³ *F. Fleck, A. Rossi und H. Schinz, Helv. chim. Acta* **32**, 998 (1949).

4. *1-Dimethylamino-4,5-pentamethylen-pyrrol-2,3-dion* (4)

9,3 g N,N-Dimethyl-cycloheptanonhydrazon, gelöst in 150 ml absol. Äther, werden analog mit 7,7 g Oxalylechlorid versetzt. Nach einiger Zeit fallen farblose Kristalle aus, welche mit Äther gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 159°; Ausb. 10 g (90,5% d. Th.).

$C_{11}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 13,46. Gef. N 13,73.

5. *4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dion* (5)

Man läßt eine Mischung von 5 g Dibenzoylmethan und 2,8 g Oxalylechlorid in 50 cm³ absol. Äther 5 Stdn. bei 20° stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein gelber Niederschlag abgeschieden, welcher abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus CCl₄ umkristallisiert wird. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 120°; Ausb. 3,5 g (57% d. Th.).

$C_{17}H_{10}O_4$. Ber. C 73,30, H 3,62.
Gef. C 72,88, H 3,47.