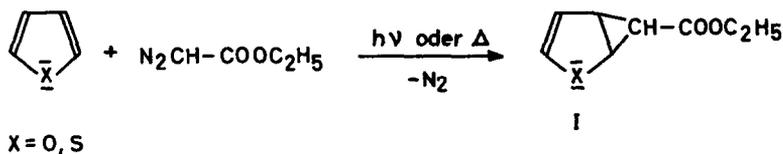


REAKTIONEN DES ÄTHOXYCARBONYL-NITRENS MIT THIOPHEN,
PYRROL UND FURAN

Klaus Hafner und Wolfgang Kaiser
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 22 June 1964)

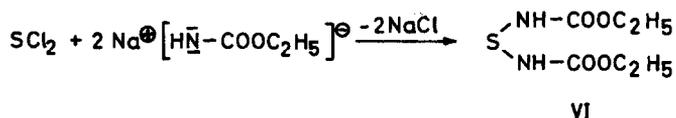
THIOPHEN und Furan reagieren mit dem durch Photolyse oder Thermolyse aus Äthyl-diazoacetat erzeugten Äthoxycarbonyl-carben unter Bildung der entsprechenden 1.2-Additionsproduk-



te I¹⁾. Pyrrol liefert unter den gleichen Bedingungen Pyrrol-(2)-essigsäureäthylester²⁾. Die Umsetzungen der drei Heterocyclen mit dem Äthoxycarbonyl-nitren³⁾ führen dagegen in allen Fällen zu Pyrrol-Derivaten.

Bei der Thermolyse des Äthyl-azidoformiats in Thiophen bei 130° entstehen als Hauptprodukte 21 % N-Äthoxycarbonyl-pyrrol (IVa)⁴⁾ und 18 % Äthyl-carbamat⁵⁾ sowie elementarer Schwefel und das bisher unbekannte Bis-[Äthoxycarbonyl-amino]-sulfid (VI) (farblose Blättchen, Schmp. 139°; IR-Spektrum (in KBr): CO-Bande 1710 cm⁻¹, NH-Bande 3230 cm⁻¹; NMR-Spektrum (in CHCl₃): C₂H₅ (Triplett bei 8.68τ, Quadruplett bei 5.67τ), NH (Singul-

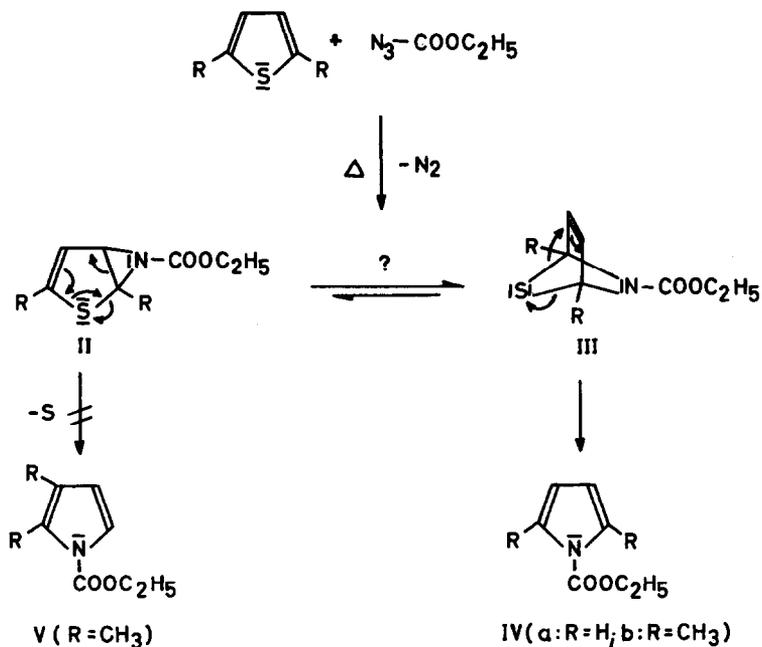
lett bei 2.27 τ), das auch aus Schwefeldichlorid und dem Natriumsalz des Äthyl-carbamats gewonnen werden kann^{*)}. Neben



IV a entsteht ferner ein Gemisch zweier schwefelhaltiger Verbindungen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte.

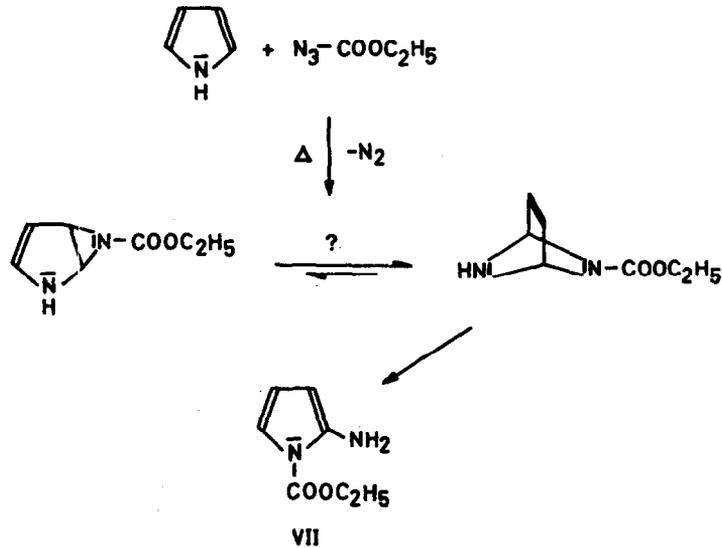
Bei der Thermolyse des Äthyl-azidoformiats in 2.5-Dimethyl-thiophen entsteht als einziges Pyrrol-Derivat das N-Äthoxycarbonyl-2.5-dimethyl-pyrrol (IVb) in 18-proz. Ausbeute (farbloses Öl, Sdp. 0.1 65°; IR-Spektrum (Film): CO-Bande 1730 cm⁻¹; NMR-Spektrum (in CCl₄): C₂H₅ (Triplet bei 8.67 τ , Quadruplett bei 5.73 τ), CH₃ (7.67 τ), Ringprotonen (Singulett bei 4.34 τ) neben geringen Mengen Äthyl-carbamats⁵⁾, Bis-[Äthoxycarbonyl-amino]-sulfid (VI) und 2.5-Dimethyl-thienyl-(3)-urethan (farblose Nadeln, Schmp. 62-63°; IR-Spektrum (in KBr): CO-Bande 1690 cm⁻¹, NH-Bande 3270 cm⁻¹; NMR-Spektrum (in CCl₄): C₂H₅ (Triplet bei 8.75 τ , Quadruplett bei 5.99 τ), CH₃ (Singulett bei 7.84 τ , 7.69 τ), Ringproton (Singulett bei 3.30 τ), NH (3.05 τ).

^{*)} Für alle Substanzen wurden befriedigende Analysenergebnisse erhalten.



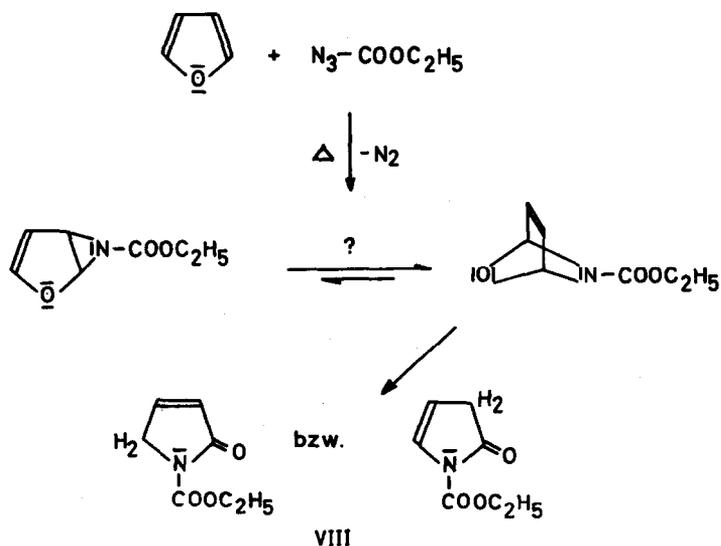
Danach muß der Bildung von IV eine 1,4-Addition des Äthoxycarbonyl-nitrens an das Thiophen zum Addukt III vorausgehen, da die Valenzisomerisierung des 1,2-Adduktes II im Falle des 2,5-Dimethyl-thiophens zum 2,3-Dimethyl-pyrrol-Derivat V führen sollte. Es bleibt jedoch ungewiß, ob III unmittelbar aus dem Angriff des Äthoxycarbonyl-nitrens auf den Heterocyclen hervorgeht oder aber durch Valenzisomerisierung des in Analogie zu den entsprechenden Carben-Reaktionen¹⁾ zunächst entstehenden 1,2-Adduktes II. Das Äthyl-carbamate entsteht bei diesen Umsetzungen durch Wasserstoffabstraktion, das 2,5-Dimethyl-thienyl-(3)-urethan durch CH-Insertion.

Bei der Thermolyse des Äthyl-azidoformiats in Pyrrol werden 14 % N-Äthoxycarbonyl-(2)-amino-pyrrol (VII) (gelbes Öl,



Sdp. 0.0001, 95°; IR-Spektrum (Film): CO-Bande 1690 cm⁻¹, NH-Bande 3320 cm⁻¹; NMR-Spektrum (in CHCl₃): C₂H₅ (Triplett bei 8.80τ, Quadruplett bei 5.98τ), Ringprotonen (3 Signale bei 3.97, 3.55, 3.24τ), NH₂ (Singulett bei 1.37τ) gebildet. Ferner entstehen 9 % Pyrrol-(2)-urethan (Schmp. 49.5-50.5°, Lit.⁶⁾-Schmp. 55-56°; IR-Spektrum (in KBr): CO-Bande 1680 cm⁻¹, NH-Banden 3300 und 3400 cm⁻¹; NMR-Spektrum (in CHCl₃): C₂H₅ (Triplett bei 8.63τ, Quadruplett bei 5.74τ), Ringprotonen (3 Signale bei 4.34, 3.90, 3.50τ), NH (unscharfes Signal bei 0.5τ) und 19 % Äthyl-carbammat⁵⁾.

Im Gegensatz zu den Reaktionen des Thiophens und Pyrrols mit dem Äthoxycarbonyl-nitren konnte bei der Thermolyse des Äthyl-azidoformiats in Furan als einziges Produkt 24 % N-Äth-



oxycarbonyl- Δ^3 - bzw. Δ^4 -pyrrolon-(2) (VIII) (farblose Nadeln, Schmp. 60.5-61.5°; UV-Spektrum (in n-Hexan): 225 (3.74), 200 (4.01) mp (log ϵ); IR-Spektrum (in CHCl₃): CO-Banden 1735 cm⁻¹, 1785 cm⁻¹; NMR-Spektrum (CCl₄): C₂H₅ + Ring-CH₂ (Triplet bei 8.62 τ , Quadruplett bei 5.73 τ), Ringprotonen (2 Dupletts bei 3.94 τ und 2.76 τ) isoliert werden.

Die Bildung der Derivate des 2-Amino-pyrrols VII und des Pyrrolon-(2) VIII steht ebenfalls mit einer im Primärschritt erfolgenden 1.4- (bzw. 1.2-) Addition des Äthoxycarbonyl-nitrens an das Pyrrol bzw. Furan in Einklang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

REFERENZEN

- 1) W.STEINKOPF und H.AUGESTAD-JENSEN, Liebigs Ann.Chem. 428,
154 (1922);
G.O.SCHENCK und R.STEINMETZ, Liebigs Ann.Chem. 668, 19
(1963);
R.PETTIT, Tetrahedron Letters 23, 11 (1960).
- 2) A.PICCININI, Gazz.chim.ital. 29, 363 (1899);
C.D.NENITZESCU und E.SOLOMONICA, Ber.dtsch.chem.Ges. 64,
1924 (1931).
- 3) K.HAFNER, D.ZINSER und K.-L.MORITZ, Tetrahedron Letters,
im Druck (1964).
- 4) G.L.CIAMICIAN und M.DENNSTEDT, Ber.dtsch.chem.Ges. 15,
2579 (1882).
- 5) L.GATTERMANN, Liebigs Ann.Chem. 244, 29 (1888).
- 6) A.PICCININI und L.SALMONI, Gazz.chim.ital. 32, 246 (1902).