

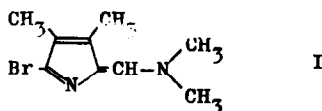
SYNTHESE UND REAKTIONEN VON α -HALOGEN- α' -FORMYL-
PYRROLEN¹

Henning von Dobeneck und Franz Schnierle
Organisch-Chemisches Institut der Technischen

Hochschule München
(Received 15 August 1966)

α -Halogen- α' -formyl-pyrrole, besonders die reaktionsfähigen Bromformyl-pyrrole, stellen, wie im folgenden gezeigt wird, Schlüsselsubstanzen für die Darstellung vieler mehrkerniger Pyrrolverbindungen dar. Bisher waren sie nur schwer und über viele Stufen zugänglich².

Analog der Überführung von Anthron in Chlorformyl-anthracen mittels Vilsmeier-Reaktion³ gelangt man von Pyrrolonen über die leicht isolierbaren Enamine (z. B. I, Schmp. 125°)

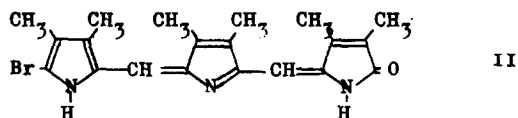


zu den Halogenformyl-pyrrolen. Eine Anzahl Chlor- und Brom-formyl-pyrrole mit verschiedenen β -Substituenten wurde isoliert.

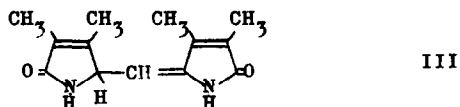
Folgende Umsetzungsmöglichkeiten der Halogenformylpyrrole bzw. der Enamine seien genannt:

1. Mit Säuren entstehen aus den Bromformylpyrrolen bei Umsetzung in konz. Lösungen in 90% Ausbeute "klassische"⁴ Dibrom-dipyrromethene. In verd. Lösungen bilden

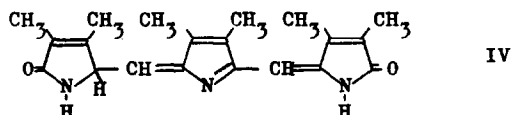
sich neben weniger Dibrom-dipyrromethen in etwa 15% Ausbeute Brom-oxo-tripyrrene⁵ (z.B. II Zersp. 225°).



In beiden Substanzgruppen kann man das Brom mittels K-acetat in Eisessig gegen die O-Funktion austauschen⁶, wobei Propentdyopent-Wasserstoff-Addukte (z.B. III, Zersp. 211°)



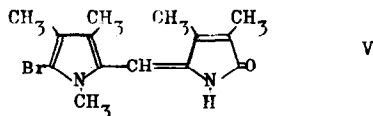
bzw. Dioxo-tripyrrene (z.B. IV, Schmp. 315°),



die alle Stokvis-Reaktion geben, gebildet werden. Dioxotripyrrene sind wahrscheinlich Zwischenprodukte der Gmelin-Reaktion.

2. Mit Pyrrolonen bilden sich in stark saurem Medium in bekannter Weise⁷ Tripyrrene, mit Dipyrromethenen vom Neo-Typ⁴ ebenfalls Tripyrrene, Bei Reaktion von Bromformyl-pyrrolonen mit α, α' -freien Pyrrolen, z.B. Opso-pyrrol, entstehen chromatographisch auftrennbare Gemische von Dipyrromethenen, Tripyrrenen und vierkernigen Pyrrolderivaten.

3. Mit Methyljodid werden die Halogenformyl-pyrrole in Alkohol am Stickstoff methyliert. Die N-methyl-bromformylpyrrole kondensieren alkalisch mit Pyrrolonen zu N-Methyl-bromoxo-dipyrromethenen (z. B. V, Schmp. 160°),



die in den β -Stellungen auch unsymmetrisch substituiert sein können. Bei Ersatz des Broms durch die O-Funktion entstehen N-methylierte Propentdyopent-Addukte, die besonderes Interesse für das Studium des Polymerisationsverhaltens der Propentdyopente besitzen.

4. Am Stickstoff nicht methylierte Brom-oxo-dipyrromethene, auch mit unsymmetrischer β -Substitution, erhält man durch direkte Umsetzung der Enamine mit Pyrrolonen in wasserfreiem Medium, wie überhaupt die Enamine leicht mit CH-aciden Verbindungen reagieren.

5. Bei Reaktionen mit -freien- '-Methylpyrrolen, z. B. 2.3.4-Trimethyl-pyrrol, geben die Bromformyl-pyrrole in quantitativer Ausbeute 5-Brom-5'-methyl-dipyrromethene, die bekanntlich direkt in Porphyrine übergeführt werden können⁸.

Demnach sind aus α -Halogen- α' -formyl-pyrrolen teils in einer teils in zwei Reaktionsstufen zugänglich:

Klassische Dipyrromethene und solche vom Neo-Typ, Propentdyopent-Addukte, Tripyrrene, Porphyrine und, wie aus der folgenden Mitteilung hervorgeht, Glaukobiline und Bilirubinoide.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

- ¹XIII.Mitteilung zur Stokvis-Reaktion.XII.Mitteilung
H.v.Dobeneck,U.Deffner u.E.Brunner,Z.physiol.Chem.
343,218(1966)
- ²H.Fischer u.H.Orth,Die Chemie des Pyrrols,I.Band,
S.89,Akademische Verlagsgesellschaft,Leipzig(1934)
- ³Deutsches Reichs-Patent Nr.514 415(Friedländer 17,564)
Siehe auch:E.Schulte,J.Reisch u.U.Stoess,Angew.Chem.
77,1141(1965)
- ⁴H.v.Dobeneck u.E.Brunner,Z.physiol.Chem.341,157(1965)
- ⁵Durch H.Reinhard bearbeitet.
- ⁶H.v.Dobeneck,Z.physiol.Chem.270,223(1941)
- ⁷H.Fischer u.H.Reinecke,Z.physiol.Chem.259,93(1939)
- ⁸l.c.1 ,Band II,1.Hälfte,S.185