

vereint, salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand von 3-Amino-pyridin-Hydrochlorid, der im Exsiccator krystallin erstarrt, wird in absol. Alkohol gelöst, wobei etwas Natriumchlorid (von der mit dem Wasserdampf übergegangenen Natronlauge herrührend) zurückbleibt. Man kocht mit Tierkohle auf und versetzt das Filtrat mit alkohol. Pikrinsäure. Es fällt sofort das bisher nicht beschriebene, in feinen, gelben Nadelchen krystallisierende Pikrat des 3-Amino-pyridins aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196—197.5° schmilzt.

$C_{11}H_9O_7N_5$. Ber. C 40.85, H 2.80, N 21.68.

Gef. „ 40.93, „ 2.94, „ 21.76.

Das aus einem bekannten Präparat von 3-Amino-pyridin⁹⁾ hergestellte Pikrat schmolz bei 197—198°, auch im Gemisch mit dem oben beschriebenen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

350. J. K. Jurjew: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, V. Mitteil.: Umwandlung von Furan in *N*-Phenyl-pyrrol, *N*-*o*-Tolyl-pyrro *N*-*p*-Tolyl-pyrrol.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]

(Eingegangen am 29. Juni 1936.)

In meinen vorhergehenden Mitteilungen ist gezeigt worden, daß Furan sowie α -Methyl-furan (Sylvan) unter der Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Al_2O_3 bei 450° leicht in Pyrrol¹⁾ und α -Methyl-pyrrol²⁾ übergehen. Diese Reaktion ermöglicht es, von Verbindungen der Furan-Reihe aus zu Pyrrol und den entsprechenden Homologen mit Substituenten an Kohlenstoffatomen überzugehen. Es erschien interessant festzustellen, ob die katalytische Umwandlung des Furanrings in den Pyrrolring auch zur Darstellung von *N*-substituierten Pyrrol-Derivaten dienen könne.

Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von Furan mit überschüssigen primären Aminen über einen Dehydratations-Katalysator geleitet. Als primäre Amine wurden Anilin, *o*- und *p*-Toluidin verwandt.

N-Phenyl-pyrrol ist von Köttnitz³⁾ und Pictet und Crépieux⁴⁾ dargestellt worden; *N*-*o*-Tolyl-pyrrol und *N*-*p*-Tolyl-pyrrol wurden auch von Pictet⁵⁾ erhalten. Diese Verbindungen wurden durch trockne Destillation der entsprechenden schleimsauren Salze dargestellt.

Wie im Versuchsteil gezeigt wird, geht die katalytische Umwandlung von Furan in *N*-Phenyl-pyrrol, *N*-*o*-Tolyl-pyrrol und *N*-*p*-Tolyl-pyrrol mit guten Ausbeuten vor sich:

⁹⁾ A. Binz u. O. v. Schickh, a. a. O.

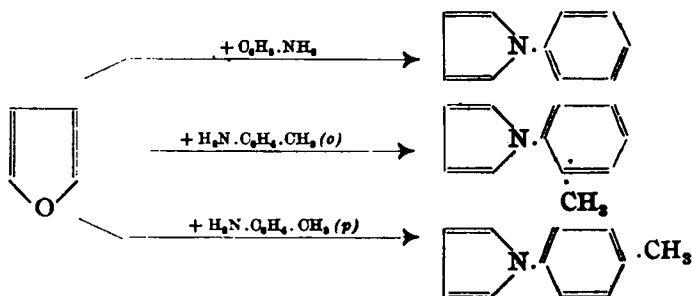
¹⁾ B. 69, 440 [1936].

²⁾ B. 69, 1002 [1936].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 6, 136 [1872].

⁴⁾ B. 28, 1905 [1895].

⁵⁾ B. 37, 2792—2797 [1904].



Die Reaktion erfolgt so leicht, daß man sie als Darstellungsmethode von *N*-substituierten Pyrrolen empfehlen kann. Trotz der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur wurden keine α -substituierten Pyrrole in den Reaktionsprodukten vorgefunden.

Die von mir entdeckte Reaktion der katalytischen Umwandlung des Furanrings in den Pyrrolring ist damit zu einer neuen Methode zur Synthese von *N*-substituierten Pyrrolen ausgebaut worden. Wegen der leichten Zugänglichkeit von Furan und der Möglichkeit einer Umlagerung von *N*-substituierten in α -substituierte Pyrrole wird die katalytische Umwandlungsreaktion von Furan und Homologen zu einer allgemeinen Darstellungsmethode für die Pyrrol-Reihe.

Beschreibung der Versuche.

1) *N*-Phenyl-pyrrol.

8 g Furan wurden in 33 g Anilin (Mol.-Verhältnis 1:3) gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 15 Tropfen je Min. durch ein auf 465° erhitztes Rohr mit Al_2O_3 geleitet (Katalysatorschicht 47 cm). In der eisgekühlten Vorlage sammelten sich gelbe Krystalle, die sich bei Zimmertemperatur in überschüssigem Anilin auflösten. Nach Abtrennen des Wassers wurde der Äther-Auszug des Katalysats über KOH getrocknet, der Äther verdampft und das überschüssige Anilin im Vakuum entfernt. Die Destillation wurde unterbrochen als sich im Kühler Krystalle zu bilden begannen. Der beim Abkühlen erstarrte Kolbenrückstand wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. (nach Sublimieren) 61—62°. Ausbeute 4.05 g (24% d. Th.). Die alkohol. Lösung der Substanz färbte einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violett.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$. Ber. N 9.78. Gef. N 9.71.

Nach Schmp. und Eigenschaften lag reines *N*-Phenyl-pyrrol vor.

2) *N*-*o*-Tolyl-pyrrol.

Eine Lösung von 8.1 g Furan in 38 g *o*-Toluidin (1:3) wurde unter den oben gegebenen Bedingungen über den Katalysator mit einer Geschwindigkeit von 15—16 Tropfen je Min. geleitet. Das Katalysat wurde in Benzol gelöst und sorgfältig mit viel verd. Salzsäure zur Entfernung von *o*-Toluidin gewaschen. Die in Benzol gelöste Substanz färbte einen Fichtenspan purpur-

rot. Nach Abtreiben des Benzols wurde sie im Vakuum destilliert und ging bei 114°/12 mm über. Ausbeute 7.6 g (40.6% d. Th.).

Konstanten: Sdp.₁₃ 114°; n_D^{20} 1.5749; d_4^{20} 1.0252; MR_D 50.60 (ber. für C₁₁H₁₁N 50.20).
C₁₁H₁₁N. Ber. N 8.92. Gef. N 8.99.

Es lag also reines *N-o*-Tolyl-pyrrol vor.

3) *N-p*-Tolyl-pyrrol.

8 g Furan wurden in ätherischer Lösung mit 38 g *p*-Toluidin (1:3) über Al₂O₃ unter oben gegebenen Bedingungen mit einer Geschwindigkeit von 20—25 Tropfen je Min. geleitet. Der zur Verbindung von Reaktionsrohr und Vorlage dienende krumme Vorstoß mußte breit genug sein, damit er von den Krystallen nicht verstopft wurde. Das Katalysat wurde in Benzol gelöst und die Lösung ebenso, wie für *N-o*-Tolyl-pyrrol angegeben, behandelt. Nach Abtreiben des Benzols und Entfernen der letzten Benzolspuren unter vermindertem Druck wurde die fest gewordene Substanz aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.9 g (21% d. Th.). Die alkohol. Lösung färbte einen Fichtenspan violett. Schmp. (nach Sublimieren) 79—79.5°; Sdp._{13.5} 124°. Gegen Reagenzien und Lösungsmittel verhielt sich die Substanz wie *N*-Phenyl-pyrrol⁵⁾ und *N-o*-Tolyl-pyrrol; gegen metallisches Kalium waren alle 3 Präparate, in Ligroin gelöst, indifferent.

C₁₁H₁₁N. Ber. N 8.92. Gef. N 9.05.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften lag reines *N-p*-Tolyl-pyrrol vor.

Es zeigte sich, daß man zu den beschriebenen Reaktionen mit gleichem Erfolg rohes Furan, wie es beim Erhitzen von Brenzschleimsäure auf 205 bis 210° erhalten wird, verwenden kann. Die Oxydation von Furfurol zu Brenzschleimsäure mittels K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ nach dem von Hurd, Garrett und Osborne⁶⁾ beschriebenen Verfahren führte jedoch nicht zu dem erwarteten Ergebnis, denn bei der von den Autoren angegebenen Temperatur (100°) verharzte und verkohlte die Substanz, während bei niedrigerer Temperatur (40—60°) die Ausbeute an Brenzschleimsäure 22—25% nicht überschritt.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, Nr. 3, 1084 [1933].