

**364. Wilhelm Doeller:**  $\alpha$ -Keto- $\delta$ -(benzoxazolyl-2)- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure-äthylester (Vorläufige Mitteil.).

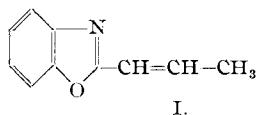
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. November 1939.)

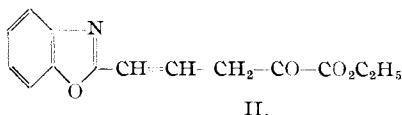
Im Anschluß an die Veröffentlichungen von W. Borsche und W. Doeller<sup>1)</sup> über heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester begann ich zu untersuchen, ob der aktivierende Einfluß eines heterocyclischen Systems auf eine Methylgruppe sich auch dann noch bemerkbar macht, wenn man zwischen den Heteroring und die Methylgruppe eine oder mehrere Äthylengruppen schaltet. Versuche dieser Art scheinen mir auch deshalb von Interesse, weil über Darstellung und Verhalten der dafür benötigten heterocyclischen Basen mit ungesättigten Seitenketten nur sehr wenig bekannt ist.

Dabei zeigte sich das 2-Propenyl-benzoxazol (I) als besonders leicht zugänglich. Es wurde zunächst so dargestellt, daß *o*-Aminophenol mittels Crotonylchlorid in das *N*-Crotonyl-*o*-aminophenol übergeführt und dann durch Destillation mit  $P_2O_5$  der Ring geschlossen wurde. Dabei resultierte ein Öl, das zu  $\frac{2}{3}$  aus dem gewünschten 2-Propenyl-benzoxazol und zu  $\frac{1}{3}$  aus 2-Methyl-benzoxazol bestand<sup>2)</sup>. Später zeigte sich, daß das 2-Propenyl-benzoxazol mit noch besserer Ausbeute nach einem von Theilacker<sup>3)</sup> zur Darstellung von 2-Methyl-benzoxazol angewandten Verfahren erhalten wird, bei dem man *o*-Aminophenol mit Crotonsäureanhydrid eine Stunde auf 150—160° erhitzt und das Reaktionsgemisch der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterwirft.

2-Propenyl-benzoxazol läßt sich in Gegenwart von Kaliumäthylat sehr glatt mit Oxalester zu  $\alpha$ -Keto- $\delta$ -(benzoxazolyl-2)- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure-äthylester (II) vereinigen. Daraus folgt, daß die Methylgruppe, auch wenn sie durch eine Äthylenbrücke vom heterocyclischen Kern getrennt ist, noch die gleiche Reaktionsfähigkeit, wie im Methyl-benzoxazol selbst, besitzt.



I.



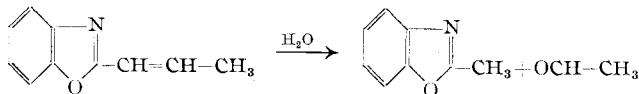
II.

Über die Umwandlungen des  $\alpha$ -Keto- $\delta$ -(benzoxazolyl-2)- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure-äthylester soll demnächst ausführlich berichtet werden. Ich beabsichtige ferner, die Reaktionsfähigkeit des Methyls im 2-Propenyl-benzoxazol auf anderen Wegen zu prüfen sowie andere heterocyclische Systeme mit ungesättigten Seitenketten —(CH=CH)n—CH<sub>3</sub> zu derartigen Versuchen heranzuziehen, vor allem 2-Propenyl-benzthiazol, 2-Propenyl-benzimidazol und 2-Propenyl-chinolin.

Für die Überlassung dieses Gebietes zu selbständiger Bearbeitung bin ich Hrn. Prof. Dr. W. Borsche zu großem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> A. 537, 53 [1938].

<sup>2)</sup> Die Bildung von 2-Methyl-benzoxazol bei dieser Reaktion ist überraschend und soll noch an weiteren Beispielen geprüft werden. Sie ist wohl folgendermaßen zu deuten:



<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 153, 56 [1939].

### Beschreibung der Versuche.

#### N-Crotonyl-o-aminophenol.

21.8 g *o*-Aminophenol werden fein gepulvert in 100 ccm absol. Äther suspendiert und unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur 10.4 g Crotonylchlorid zugetropft. Dann wird 1 Stde. nachgerührt und anschließend der Äther im Stickstoffstrom abdestilliert. Das zurückbleibende, weiße Pulver versetzt man mit etwa 100 ccm Wasser, röhrt noch  $1\frac{1}{2}$  Stde., saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser. Man erhält 16.7 g (94%) N-Crotonyl-*o*-aminophenol, das aus Benzol in farblosen, glänzenden Plättchen vom Schmp. 133—135° krystallisiert.

21.7 mg Sbst.: 54.1 mg CO<sub>2</sub>, 12.4 mg H<sub>2</sub>O. — 33.4 mg Sbst.: 2.25 ccm N (19°, 754 mm).  
 $C_{10}H_{11}O_2N$ . Ber. C 67.76, H 6.26, N 7.91. Gef. C 67.99, H 6.39, N 7.81.

#### 2-Propenyl-benzoxazol (I).

##### a) Aus N-Crotonyl-*o*-aminophenol und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

44 g N-Crotonyl-*o*-aminophenol werden mit 20 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gemischt und der Destillation unterworfen. Das zwischen 220 und 250° übergehende Öl nimmt man mit 50 ccm Benzol auf, schüttelt 2-mal mit 2-*n*.Natronlauge aus und trocknet die Benzollösung mit KOH. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vak. rektifiziert, wobei man 23 g eines fast farblosen Öles erhält, das im Vak. bei 100—130° siedet. — 19.7 g hiervon liefern bei der Destillation aus einem Kölbchen mit Widmerspirale im Vak. 6.1 g farbloses Öl vom Sdp. 88° (A) und 12.8 g farbloses Öl vom Sdp. 120—125° (B). Fraktion A erweist sich durch Siedepunkt, Geruch und durch ihr Verhalten bei der Kondensation mit Oxalester (dabei entsteht der schon bekannte Benzoxazolyl-2-brenztraubensäure-äthylester<sup>4)</sup>) vom Schmp. 68—70° als 2-Methyl-benzoxazol. — Die Fraktion B geht bei nochmaliger Destillation im Vak. zwischen 121 und 123° über und stellt das gewünschte 2-Propenyl-benzoxazol dar.

27.6 mg Sbst.: 76.2 mg CO<sub>2</sub>, 13.2 mg H<sub>2</sub>O. — 18.2 mg Sbst.: 1.42 ccm N (24°, 749 mm).  
 $C_{10}H_9ON$ . Ber. C 75.43, H 5.70, N 8.81. Gef. C 75.30, H 5.35, N 8.84.

##### b) Aus *o*-Aminophenol und Crotonsäureanhydrid.

Man erhitzt 10.9 g *o*-Aminophenol mit 33 g Crotonsäureanhydrid 1 Stde. auf 150° und destilliert anschließend bei gewöhnlichem Druck. Das übergehende Gemisch aus 2-Propenyl-benzoxazol und Crotonsäure wird zur Trennung mit überschüss. 2-*n*.Natronlauge versetzt und 4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge ergeben nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat 13.8 g (87%) reines 2-Propenyl-benzoxazol vom Sdp. 123—125° (12 mm).

#### $\alpha$ -Keto- $\delta$ -(benzoxazolyl-2)- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure-äthylester (II).

Zu einer Alkoholatlösung aus 7.8 g Kalium, 50 ccm Äther und 36 ccm Alkohol gibt man unter Eiskühlung 14.6 g Oxalsäure-diäthylester. Nach 20 Min. werden 15.9 g 2-Propenyl-benzoxazol zugefügt, worauf sofort

<sup>4)</sup> A. 537, 56 [1938].

die Abscheidung eines orangeroten Kaliumsalzes erfolgt. Nach mehrtagigem Stehenlassen im Eisschrank wird der Kolbeninhalt zur Zerlegung des Kaliumsalzes mit 120 ccm 2-n. Essigsäure verrieben und der vorhandene Äther durch einen Luftstrom entfernt. Man erhält so den freien  $\alpha$ -Keto- $\delta$ -(benzoazolyl-2)- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure-äthylester als gelbes Pulver, das beim Umkristallisieren aus Alkohol 19.4 g (75 %) goldgelbe, derbe Nadeln vom Zers.-Punkt 146—148° liefert.

19.2 mg Sbst.: 45.7 mg CO<sub>2</sub>, 8.6 mg H<sub>2</sub>O. — 21.3 mg Sbst.: 1.03 ccm N (24°, 755 mm). C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 64.84, H 5.06, N 5.41. Gef. C 64.92, H 5.01, N 5.52.

Die alkohol. Lösung des Stoffes wird bei Zusatz von EisenIII-chlorid rotbraun.

### 365. Adolf Sonn: Zur Kenntnis der Pyrroline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Nach der Thieleschen Theorie der ungesättigten Verbindungen sollte die partielle Hydrierung von Pyrrol zum  $\Delta^3$ -Pyrrolin (I) führen. Das ist in der Tat der Fall; durch Ozonabbau des Pyrrolins zur Iminodiessigsäure NH(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> konnten A. Treibs und D. Dinelli<sup>1)</sup> dafür den Nachweis liefern.

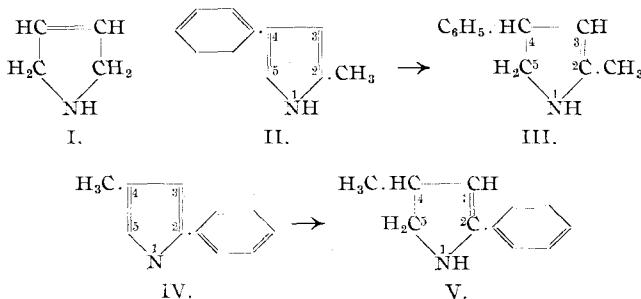
Dagegen wurde bei der Reduktion von 2-Methyl-4-phenylpyrrol (II) mit Zinkstaub und Salzsäure das  $\Delta^2$ -Pyrrolin der Formel III erhalten<sup>2)</sup>.

Es wurde nunmehr das 2-Phenyl-4-methyl-pyrrol (IV) reduziert, und zum Vergleich mit dem entstandenen Pyrrolin führten wir das aus Crotonylbenzol durch Anlagerung von Nitromethan dargestellte Phenyl-[ $\gamma$ -nitro-isobutyl]-keton:



durch Reduktion mit Eisenpulver, Essigsäure und Salzsäure in das Pyrrolin (V) über. Es zeigte sich, daß das Pikrat des Pyrrolins aus dem Pyrrol der Formel IV identisch war mit dem Pikrat des  $\Delta^2$ -Pyrrolins (V).

Während im früher<sup>2)</sup> beschriebenen Fall (II→III) die Doppelbindung, die der Phenyl-Gruppe benachbart lag, bei der Hydrierung verschwunden war,



<sup>1)</sup> A. 517, 170 [1935].

<sup>2)</sup> A. Sonn, B. 68, 148 [1935].