

Ausbeute etwa 20%, Fluoreszenzprobe nach *Kuhn* und *Löw*<sup>9)</sup> in Essigsäureanhydrid negativ, Fluoreszenz des Boressigsäureanhydridkomplexes in Essigsäureanhydrid vor der Analysenquarzlampe gelb.

#### b. 3-Oxytetramethoxyflavon

740 mg reines Quercitrin wurden in 40 ccm Methanol gelöst und mit 60 ccm ätherischer Diazomethanolösung aus 6 g Nitrosomethylharnstoff unter Eiskühlung methyliert. Nach 24 Std. Stehen in der Kälte wurde die Lösung im Vakuum abdestilliert. An den folgenden zwei Tagen wurde die Methylierung in gleicher Weise wiederholt. Der braune Rückstand wurde mit 30 ccm 1%iger  $H_2SO_4$  mit Rückfluß auf dem Ölbad bei 120° C 30 Min. hydrolysiert. Das gelbweiße ausgefallene methylierte Aglykon wurde in 50 ccm Äthanol gelöst und aus diesem Lösungsmittel zweimal umkristallisiert. Man erhielt hellgelbe Nadeln vom Smp. 195–197° (Mikroschmelzpunkt nach *Kofler*). Ausbeute etwa 50%. Reaktion mit  $FeCl_3$ : Braunfärbung, Fluoreszenz vor der Analysenquarzlampe nach *Kuhn* und *Löw*<sup>9)</sup> in Essigsäureanhydrid gelb, mit Boressigsäureanhydrid intensiv gelbgrün.

#### c. 3.5.7.3'.4'-Pentamethoxyflavon

370 mg reines Quercetin wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 60 ccm ätherischer Diazomethanolösung aus 6 g Nitrosomethylharnstoff unter Eiskühlung methyliert. Nach 24 Std. wurde im Vakuum abdestilliert und an den nächsten zwei Tagen die Methylierung in gleicher Weise wiederholt. Der Rückstand wurde aus Methanol zweimal umkristallisiert. Man erhielt weiße Nadeln vom Smp. 150° C. Ausbeute etwa 20%. Eine Probe gab mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung keine Farbvertiefung.

#### Ausführung des *Tauböck*-Testes

In drei Abdampfschalen wurden gleiche Gewichtsteile der 3-Methyläther mit aliquoten Volumina in Aceton gelöster Borsäure und Oxalsäure gemischt und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Der Abdampfrückstand wurde in Äther aufgenommen. Die für den eigentlichen *Tauböck*-Test typische Fluoreszenz der ätherischen Lösung des Rückstandes am Tageslicht zeigt nur die 3-Oxyverbindung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen zu besonderem Dank verbunden.

<sup>9)</sup> *R. Kuhn* und *I. Löw*, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 312 (1944).

1258. K. E. Schulte und F. Zinnert

## Die Darstellung 1,2,5-substituierter Pyrrole

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

(Eingegangen am 11. Juni 1953)

Die Darstellung N-substituierter Pyrrollderivate durch Ringsynthese ist u. a. nach *E. Benary*<sup>1)</sup> oder nach *G. K. Almström*<sup>2)</sup> möglich. Beide Darstellungsweisen führen zu Pyrrolverbindungen mit Substituenten am N-Atom und an den C-Atomen 2, 3 und 4. Demgegenüber gestatten die Synthesen nach *C. Lucas* und

<sup>1)</sup> *E. Benary*, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3912 (1909).

<sup>2)</sup> *G. K. Almström*, Liebigs Ann. Chem. 400, 131 (1913).

*J. Preucil*<sup>3)</sup> und nach *L. Knorr*<sup>4)</sup> und *C. Paal*<sup>5)</sup> die Darstellung von Pyrrolen mit Substituenten am N-Atom und den C-Atomen 2 und 5. Die letztere Methode zeichnet sich nicht nur durch bessere Ausbeuten aus, sondern besitzt auch eine größere Anwendungsbreite gegenüber der Methode von *C. Luces* und *J. Preucil*, da z. B. N-arylsubstituierte Pyrrole nach diesem Verfahren nicht zugänglich sind<sup>6)</sup>. Für die Gewinnung von N-substituierten 2,5-Diarylpyrrolen nach *L. Knorr* und *C. Paal* wurden bisher als 1,4-Diketone vorwiegend Phenacylbenzoylessigsäureester verwendet, die Umsetzung von 1,2-Diaryläthanen mit primären Aminen ist dagegen nur in einigen Fällen beschrieben worden<sup>7)</sup>.

Neuere Arbeiten über die *Knorr-Paalsche* Reaktion wurden ausschließlich mit dem leichter zugänglichen Azetonylazeton als Diketonkomponente durchgeführt<sup>8)</sup><sup>9)</sup>. Dieses reagiert mit primären aliphatischen Aminen bei Abwesenheit eines Lösungsmittels mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit; während mit Glykokolläthylester<sup>10)</sup> und Allylamin<sup>9)</sup> die Reaktion exotherm verläuft, muß bei der Umsetzung mit langkettigen primären Aminen (bis C<sub>18</sub>) unter Rückfluß erhitzt werden, um das Pyrrolderivat in guter Ausbeute zu erhalten. Die Bildung von 2,5-Dimethyl-1-arylpyrrolen aus primären aromatischen Aminen und Azetonylazeton verläuft noch langsamer als die Umsetzung mit langkettigen aliphatischen Aminen. Besteht die Möglichkeit der sterischen Hinderung der Aminogruppe des aromatischen Amins, so tritt die Pyrrolbildung erst dann ein, wenn die Umsetzung bei Abwesenheit eines Lösungsmittels und bei hoher Temperatur durchgeführt wird<sup>9)</sup>. Die Umsetzung aromatischer 1,4-Diketoverbindungen mit primären Aminen oder Ammoniak erfordert längeres Erhitzen unter Rückfluß und eventuell auch unter Druck<sup>11)</sup>.

Nach *S. Avakian*<sup>12)</sup> kann die Kondensation eines 1,4-Diketons mit einem aromatischen Amin in alkoholischer Lösung durch Zusatz geringer Mengen Salzsäure wesentlich beschleunigt werden. Aus Azetonylazeton und p-Aminobenzoesäureäthylester bildet sich in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure nach sechsständigem Erhitzen unter Rückfluß in fast quantitativer Ausbeute 2,5-Dimethylpyrrol-1-benzoesäureäthylester-(4). Ohne Zusatz von Salzsäure tritt auch bei längerem Erhitzen keine Umsetzung ein.

Diese Beobachtung *S. Avakians* legte den Gedanken nahe, als Ausgangssubstanzen an Stelle der freien Amine die Hydrochloride zu verwenden.

<sup>3)</sup> *C. Luces* und *J. Preucil*, Collect. Trav. chim. tchèques 7, 482 (1935); — Chem. Zbl. 2081, I (1936).

<sup>4)</sup> *L. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 299 (1885).

<sup>5)</sup> *C. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 367 (1885).

<sup>6)</sup> *P. Rüggli* und *A. Maeder*, Helv. chim. Acta 25, 936 (1942).

<sup>7)</sup> *A. F. Holleman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, VI, 60, 1887; Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3361 (1887); *J. Baumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1486 (1887).

<sup>8)</sup> *Ng. Ph. Bwu-Hoi*, *R. Royer*, *J. J. Jouin*, *J. Laquoc* und *D. Guettier*, Bull. Soc. chim. France 1947, 128.

<sup>9)</sup> *Ng. Ph. Bwu-Hoi*, J. chem. Soc. [London], 2882 (1949).

<sup>10)</sup> *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 437 (1901).

<sup>11)</sup> *S. Kapf* und *C. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 3061 (1888).

<sup>12)</sup> *S. Avakian*, A. P. 2448408 vom 13. 8. 1948, Chem. Zbl. 103, II (1949).

Tatsächlich setzt sich das Hydrochlorid des p-Aminobenzoesäureäthylesters mit Azetonylazeton in alkoholischer Lösung wesentlich rascher um als unter den von *Avakian* beschriebenen Bedingungen. Die gleiche Beschleunigung wurde bei der Einwirkung von Anilinhydrochlorid auf Azetonylazeton in alkoholischer Lösung beobachtet. Beide Kondensationen verlaufen bei Verwendung der Aminhydrochloride in sehr kurzer Zeit quantitativ.

Die Übertragung dieser Versuchsbedingungen auf die Umsetzung aromatischer 1,4-Diketone mit aromatischen Aminen erwies sich ebenfalls als zweckmäßig. Während 1,2-Dibenzoyläthan und seine p,p'-Substitutionsprodukte mit p-Aminobenzoesäureäthylester oder Anilin in alkoholischer Lösung nach vielstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° C nur in Spuren reagieren, verlaufen die analogen Umsetzungen mit den Hydrochloriden in kurzer Zeit mit guten Ausbeuten. Die Verwendung von Alkohol an Stelle des im allgemeinen üblichen Eisessigs als Lösungsmittel ist deshalb angezeigt, weil dann wesentlich reinere Reaktionsprodukte erhalten werden. Durch Umsetzung von 1,2-Dibenzoyläthan, 1,2-Ditoluyläthan und 1,2-Di(4-brombenzoyl)-äthan mit p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid wurden folgende Pyrrolderivate dargestellt: 2,5-Diphenylpyrryl-1-benzoesäureäthylester-(4), 2,5-Ditolyppyrryl-1-benzoesäureäthylester-(4) und 2,5-Di-(4-bromphenyl)-pyrryl-1-benzoesäureäthylester-(4). Das bereits von *S. Kapf* und *C. Paal*<sup>11)</sup> auf recht umständliche Weise dargestellte 1,2,5-Triphenylpyrrol konnte aus 1,2-Dibenzoyläthan und Anilinhydrochlorid in guter Ausbeute und reiner Form erhalten werden.

Dibenzoyläthan, Ditoluyläthan und Di-(4-Brombenzoyl)-äthan reagieren mit dem p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid nicht gleich schnell. Offenbar üben die p-Substituenten an den Benzolkernen des 1,2-Dibenzoyläthans eine hemmende Wirkung auf die Ringbildung aus. In der gleichen Weise wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Glykokoll als Aminokomponente und Eisessig als Lösungsmittel beeinflusst. Während 1,2-Dibenzoyläthan mit Glykokoll in Eisessig nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler mit einer Ausbeute von 85—95% 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäure liefert, geben mit der gleichen Aminosäure Ditoluyläthan nach dreistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 140 bis 150° C 2,5-Ditolyppyrryl-1-essigsäure in 75%iger Ausbeute und Di-4-brombenzoyläthan nach siebenstündigem Erhitzen auf 160° C 2,5-Dibromdiphenylpyrryl-1-essigsäure in 60—65%iger Ausbeute.

Die nichtveresterte o- und p-Aminobenzoesäure verhalten sich gegenüber 1,2-Dibenzoyläthan gleich, es tritt Pyrrolbildung ein. Der hemmende Einfluß der p-Substituenten macht sich hier ebenfalls bemerkbar; während Ditoluyläthan mit o-Aminobenzoesäure noch unter Pyrrolringschluß reagiert, tritt mit Dibrombenzoyläthan keine Reaktion ein.

Anders als die o-Aminobenzoesäure verhält sich deren Äthylester. Letzterer ist mit 1,4-Diketonen weder in alkoholischer, noch in Eisessiglösung, noch in freier Form oder als Hydrochlorid in Reaktion zu bringen. Es bilden sich in nahezu quantitativer Ausbeute die den verwendeten 1,4-Diketonen entsprechenden Furan-derivate. Ein nach *S. Kapf* und *C. Paal*<sup>18)</sup> durch Wasserabspaltung aus 1,2-Di-

benzoyläthan dargestelltes 2,5-Diphenylfuran zeigte mit dem Reaktionsprodukt aus Dibenzoyläthan und o-Aminobenzoesäureäthylester keine Schmelzpunktsdepression, ebenso stimmen die UV-Absorptionsspektren überein (Abb. 1).

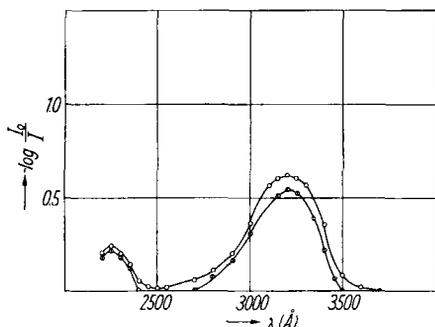


Abb. 1

UV-Adsorptionsspektrum von Diphenylfuran (—o—o—) nach *S. Kapf* und *C. Paal* und dem Reaktionsprodukt aus 1,2-Dibenzoyläthan und o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid (—o—o—), gemessen in 95%igem Alkohol.

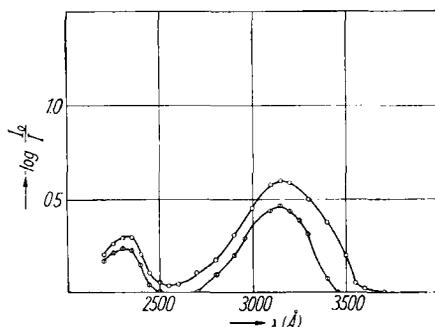


Abb. 2

UV-Adsorptionsspektrum von 2,5-Ditolylpyrrol (—o—o—) nach *A. F. Holleman* und dem Reaktionsprodukt aus 1,2-Ditoluyläthan und o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid (—o—o—), gemessen in 95%igem Alkohol.

Unter gleichen Versuchsbedingungen entsteht bei der Umsetzung von o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid mit 1,2-Ditoluyläthan 2,5-Ditolylfuran und mit Di-4-brombenzoyläthan 2,5-Dibromdiphenylfuran. Abbildung 2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von nach *A. F. Holleman*<sup>15)</sup> aus 1,2-Ditoluyläthan dargestellte 2,5-Ditolylfuran und das des Reaktionsproduktes aus 1,2-Ditoluyläthan und o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid.

Auch bei dem Furanringschluß macht sich der hemmende Effekt des p-Substituenten des 1,4-Diketons bemerkbar. Während 2,5-Diphenylfuran in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte, fiel 2,5-Dibromdiphenylfuran nur in sehr geringer Menge an.

Bei der Einwirkung von o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid auf Aze-tonylazeton entsteht ebenfalls in geringer Menge das entsprechende Furanderivat, 2,5-Dimethylfuran, ein Pyrrol konnte nicht isoliert werden.

Da sich o-Aminobenzoesäure mit 1,4-Diketonen unter Pyrrolbildung umsetzt, handelt es sich anscheinend um eine sterische Hinderung der Aminogruppe durch die Carbäthoxygruppe.

Die unerwartete Furanringbildung wurde auch bei dem Versuch, Glykolläthylesterhydrochlorid und  $\beta$ -Alaninäthylesterhydrochlorid mit Dibenzoyläthan zu 2,5-Diphenylpyrrol-1-essigsäureäthylester bzw. 1-Propionsäureäthylester zu kondensieren, beobachtet. Neben dem Hauptprodukt 2,5-Diphenylfuran konnte in beiden Fällen mit der *Ehrlich*schen Reaktion Pyrrol nachgewiesen, im ersten Fall einmal in kristalliner Form isoliert, im zweiten Fall jedoch nur das UV-Absorp-

tionsspektrum aufgenommen werden. Abb. 3 zeigt das Absorptionsspektrum des 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylesters, Abbildung 4 das des 2,5-Diphenylpyrryl-1-( $\beta$ )-propionsäureäthylesters. Beide Adsorptionskurven besitzen bei 2210 Å ein Maximum, das für Pyrrol und seine Derivate charakteristisch ist.

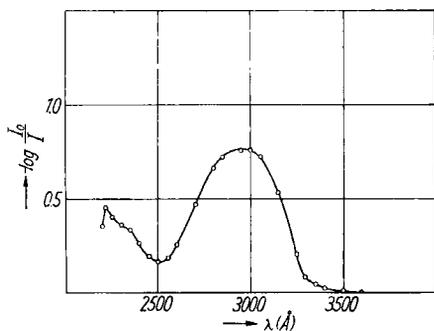


Abb. 3

UV-Adsorptionsspektrum von 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylester in 95%igem Alkohol.

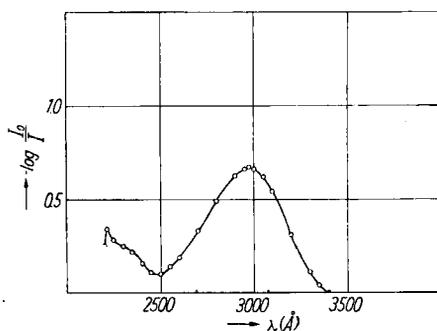


Abb. 4

UV-Adsorptionsspektrum von 2,5-Diphenylpyrryl-1-( $\beta$ )-propionsäureäthylester in 95%igem Alkohol.

Da sich das bei der Umsetzung von 1,2-Dibenzoyläthan mit Glykokolläthylesterhydrochlorid entstandene Pyrrolderivat durch Kristallisation nur schwierig vom 2,5-Diphenylfuran abtrennen ließ, wurde versucht, die Trennung durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd zu erreichen. Die Lösung der Reaktionsprodukte gab auf der Säule im UV-Licht sichtbare Zonen mit unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit. Das langsamer wandernde Pyrrolderivat ließ sich vom 2,5-Diphenylfuran, das als breite, im UV-Licht hellblau fluoreszierende Zone erkennbar war, zwar auf der Säule trennen, konnte aber so auch nicht in kristalliner Form erhalten werden.

Der Äthylester der 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäure, der durch Veresterung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure leicht zugänglich ist, zeigte mit dem nur einmal in kristalliner Form erhaltenen 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylester keine Schmelzpunktdepression.

In gleicher Weise wie Dibenzoyläthan, nur langsamer, setzen sich 1,2-Ditoluyläthan und 1,2-Di(4-brombenzoyl)-äthan mit Glykokoll-äthylesterhydrochlorid um. Azetonylazeton reagiert dagegen mit Glykokolläthylesterhydrochlorid unter Verharzung. Das Harz gibt eine intensive Fichtensporeaktion.

Der Glykokolläthylester ist weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung mit den Diaroyläthanen in Reaktion zu bringen.

Da für die Erklärung dieser Befunde eine Beeinflussung der Aminogruppe durch die Carbäthoxygruppe denkbar ist, wurden aliphatische Amine mit einer anderen Stellung der Aminogruppe zur Carboxylgruppe bzw. ohne Carboxylgruppe auf ihr Verhalten gegenüber 1,2-Dibenzoyläthan untersucht. Die verwendeten Amine,

nämlich  $\beta$ -Alanin,  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure, Methylamin und Butylamin unterscheiden sich in der Basizität ihrer Aminogruppe.

$\beta$ -Alanin reagiert wie Glykokoll mit Dibenzoyläthan in Eisessig unter Pyrrolbildung; die sich bildende 2,5-Diphenylpyrrol-1-( $\beta$ )-propionsäure konnte isoliert werden.

$\epsilon$ -Aminocaprinsäurehydrochlorid liefert mit 1,2-Dibenzoyläthan in alkoholischer Lösung nur Spuren eines Pyrrolderivates, in Eisessig dagegen entsteht in fast quantitativer Ausbeute 2,5-Diphenylfuran neben Spuren eines Pyrrolderivates.

Methylaminhydrochlorid ist in alkoholischer Lösung mit 1,2-Dibenzoyläthan und Azetonylazeton nicht zur Reaktion zu bringen; in Eisessig bildet sich mit 1,2-Dibenzoyläthan in quantitativer Ausbeute 2,5-Diphenylfuran; Pyrrol ist nicht nachweisbar.

Butylamin reagiert in alkoholischer Lösung nicht mit 1,2-Dibenzoyläthan. In Eisessiglösung entsteht nach längerem Erhitzen in geringerer Menge 2,5-Diphenyl-1-butylpyrrol. Das Hydrochlorid des Butylamins gibt in alkoholischer Lösung in geringer, nicht abtrennbarer Menge eine Pyrrolverbindung; in Eisessig entsteht vorwiegend 2,5-Diphenylfuran, Spuren einer Pyrrolverbindung lassen sich nachweisen.

Dieses Verhalten der aliphatischen Amine kann nicht durch die Beeinflussung der Aminogruppe durch eine benachbarte Carbäthoxy- bzw. Carboxylgruppe erklärt werden, sondern vorwiegend durch die im Vergleich zu den aromatischen Aminen wesentlich höhere Basizität. Die Neigung der Amine zur Pyrrolringbildung mit aromatischen 1,4-Diketonen nimmt offenbar mit zunehmender Basizität der Aminogruppe ab, wobei der Einfluß des Lösungsmittels auf die Enolisierung des 1,4-Diketons diesen Effekt überlagert. In Tabelle 1 sind die mitgeteilten Ergebnisse zusammengestellt.

### Diskussion der Ergebnisse

Aliphatische und aromatische 1,4-Dicarbonylverbindungen verhalten sich dem gleichen primären Amin gegenüber sehr unterschiedlich. So setzt sich Azetonylazeton in exothermer Reaktion mit Glykokolläthylester zu 2,5-Dimethylpyrrol-1-essigsäureäthylester um, während es nicht gelingt, die analoge Kondensation mit Dibenzoyläthan durchzuführen. Der Grund hierfür ist in einer Beeinflussung der Carbonylgruppen des 1,4-Diketons durch die benachbarten Benzolringe zu sehen, und zwar muß, da der Pyrrolringschluß aus einem 1,4-Diketon und einem primären Amin über die Enolform des Diketons abläuft, die Enolisierung des Dibenzoyläthans durch die benachbarten Benzolringe weitgehend verzögert bzw. verhindert sein.

Liegt nämlich das 1,4-Diketon ausschließlich als Dienol vor, wie z. B. im  $\alpha,\alpha'$ -Dioxymuconsäureester<sup>13)</sup>, oder ist das Keto-Enol-Gleichgewicht weit nach der Seite des Enols verschoben, wie im Diazetylbernsteinsäurediäthylester<sup>14)</sup>, bzw.

<sup>13)</sup> R. Kuhn und K. Dury, Liebigs Ann. Chem. 571, 44 (1951).

<sup>14)</sup> L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 293, 70 (1896); 303, 133 (1898); 306, 332 (1899); Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1138 (1911).

Tabelle 1

Umsetzung primärer Amine mit 1,4-Diketonen in Alkohol- und Eisessig-Lösung

Primäres Amin in Alkohol-   Eisessig- Lösung	Azetonyl- azeton	Dibenzoyl- äthan	Ditoluyl- äthan	Di-4-brom- benzoyl- äthan	
Glykokolläthylester	Glykokoll		P	P	P
	Glykokoll. HCl		P		
Glykokolläthylester. HCl	Glykokolläthylester	P*)	O	O	O
	Glykokolläthylester. HCl		O	O	O
$\beta$ -Aminocapron- säure. HCl	$\beta$ -Alanin		F (P)	F (P)	F
	$\beta$ -Alaninäthylester. HCl	(P)	F (P)	F (P)	
	$\beta$ -Aminocapron- säure. HCl		P		
			F (P)		
Methylammonium- chlorid	Methylammonium- chlorid		(P)		
			F		
Butylamin	Butylamin	O	O		
	Butylamin. HCl		P		
Anilin	Butylamin. HCl		O		
			F (P)		
Anilin. HCl	Anilin	P	(P)		
			O		
p-Aminobenzoesäure- äthylester	p-Aminobenzoesäure		P		
	o-Aminobenzoesäure		P	P	O
p-Aminobenzoesäure- äthylester-HCl		O	P	O	O
		P	O	O	O
o-Aminobenzoesäure- äthylester		O	P	P	P
		O	O	O	O
o-Aminobenzoesäure- äthylester-HCl		O	O	O	O
		F	F	F	F
	o-Aminobenzoesäure- äthylester-HCl		F		
	o-Aminobenzoesäure- äthylester		O		

\*) Ohne Lösungsmittel nach *E. Fischer*, Ber. dtsh. Chem. Ges. 34, 437 (1901).Zeichenerklärung: P = Pyrrol isoliert; F = Furan isoliert; (P) = Pyrrol nachgewiesen;  
O = keine Umsetzung.

stellt sich das durch Pyrrolringbildung gestörte Gleichgewicht hinreichend rasch wieder ein, wie es für das Azetonylazeton anzunehmen ist. Es tritt die Pyrrolringbildung leicht ein. Die Diaroyläthane nähern sich in ihrem Verhalten dem von Carbonylverbindungen mit Substituenten hoher Elektronenaffinität am Carbonylkohlenstoffatom (Ester, Carbonsäuren, Säurehalogeniden). Der Phenylrest übt offenbar eine ähnliche Wirkung aus. Die wesentlich schwierigere Enolisierbarkeit des 1,2-Ditoluyläthans und des 1,2-Di(4-brombenzoyl)-äthans läßt sich auf diese Weise ebenfalls erklären. Infolge eines mesomeren Effektes ist der substituierte Phenylrest noch stärker negativ und wirkt ähnlich einem negativen Schlüsselatom hemmend auf die Enolisierung der Carboxylgruppe. Die unterschiedliche Enolisierbarkeit der verwendeten Diaroyläthane zeigt sich z. B. in ihrem Verhalten gegenüber der *o*-Aminobenzoesäure.

Das Vermögen einer Carbonylgruppe, in die tautomere Form überzugehen, hängt außer von diesen strukturbedingten Faktoren auch weitgehend von der Beschaffenheit des Milieus ab. Es ist eine bekannte Tatsache, daß je nach der Art des Lösungsmittels und der Azidität einer Lösung eine mehr oder weniger starke Neigung zur Enolisierung besteht<sup>15)</sup>. Die katalytisch wirkenden Wasserstoffionen werden bei Verwendung von Aminhydrochloriden aus dem  $R-NH_3^+$ -Ion geliefert.

Die Wasserstoffionen beeinflussen aber nicht nur die Enolisierung der 1,4-Diketone, sondern üben auch einen katalytischen Effekt auf die intramolekulare Wasserabspaltung aus. Wie an mehreren Beispielen gezeigt werden konnte, entstehen bei der Einwirkung einiger Aminhydrochloride auf aromatische 1,4-Diketone nicht die erwarteten Pyrrolderivate, sondern als Hauptprodukt oder ausschließlich die den 1,4-Diketonen entsprechenden 2,5-substituierten Furane. Die Furane scheinen sich immer dann zu bilden, wenn die Entstehung der bei der Pyrrolbildung aus 1,4-Diketone und primären Aminen als Zwischenprodukte auftretenden ungesättigten Aminoketone, die in einigen Fällen isoliert werden konnten<sup>16)</sup><sup>17)</sup>, nicht rasch genug eintritt oder erschwert ist. Offenbar konkurrieren zwei Reaktionen miteinander, von denen die eine, nämlich die Furanringbildung, durch intramolekularen Wasseraustritt aus den beiden Enolgruppen des Diketons nur dann in merklichem Maße abläuft, wenn die andere, die Aminoketonbildung, langsamer verläuft oder nicht statthaben kann.

Das Nichtzustandekommen der Aminoketonbildung scheint vorwiegend durch das Amin bedingt zu sein. Schon *C. Paal* und *N. P. Braikoff*<sup>18)</sup> haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Pyrrolringbildung weitgehend von der Basizität des verwendeten Amins abhängt. So gelang es ihnen nicht, aus Phenazylbenzoylessigsäureäthylester und aliphatischen Aminen, wie Äthylamin und Allylamin, die entsprechenden Pyrrolderivate darzustellen, während die Naphthylamine und Toluidine reagierten. Andererseits konnte *C. Paal*<sup>19)</sup> bei der Einwirkung des schwach basischen *o*-Nitranilins auf Phenazylazetessigester kein Pyrrolderivat iso-

<sup>15)</sup> *F. Arndt* und *C. Martius*, Liebigs Ann. Chem. 499, 259 (1932).

<sup>16)</sup> *L. Knorr* und *P. Rabe*, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3801 (1902).

<sup>17)</sup> *W. Borsche* und *A. Fels*, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3877 (1906).

<sup>18)</sup> *C. Paal* und *N. P. Braikoff*, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 3086 (1889).

<sup>19)</sup> *C. Paal*, Habilitationsschrift, Würzburg 1890, S. 164.

lieren. Während für das Ausbleiben des Pyrrolringschlusses von Phenazylybenzoyl-essigsäureäthylester mit aliphatischen Aminen die starke Basizität der verwendeten Amine verantwortlich gemacht wird, glaubt *C. Paal* das Nichteintreten der Pyrrolringbildung bei der Einwirkung von *o*-Nitrilanilin auf Phenazylyazetessigester auf die geringe Basizität des *o*-Nitrilanilins zurückführen zu können. *W. Borsche* und *J. Camper-Tisingh*<sup>20)</sup> fanden, daß alle drei Nitrilaniline mit Phenazylyazetessigester zu reagieren vermögen; sie sahen in einer sterischen Hinderung der Aminogruppe eine Erklärung für ihren Befund, daß *o*-Nitrilanilin mit dem Diketon wesentlich langsamer reagierte als die beiden anderen Nitrilaniline.

Die offenbaren Widersprüche in der Erklärung der Untersuchungsergebnisse lassen sich vielleicht darauf zurückführen, daß nicht alle Faktoren, die auf das Eintreten der Pyrrolringbildung Einfluß nehmen, berücksichtigt wurden.

Während bei der Umsetzung leicht enolisierbare 1,4-Diketone mit Aminen verschieden hoher Basizität lediglich geringfügige Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten sind, bietet sich bei der Verwendung schwer enolisierbarer 1,4-Diketone ein wesentlich differenzierteres Bild. Man erkennt aus der Gegenüberstellung schwach basischer ( $K_B \leq 10^{-10}$ ) und stärker basischer Aminoverbindungen ( $K_B \geq 10^{-4}$ ) eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Basizität der Aminogruppen (Tabelle 2a und 2b).

Tabelle 2

Die Abhängigkeit der Reaktion des 1,2-Dibenzoyläthans mit primären Aminen von der Basizität dieser Amine

## a) Umsetzung des 1,2-Dibenzoyläthans mit Aminhydrochloriden in Alkohol

$K_B \geq 10^{-5}$	Reaktions- produkt	$K_B \leq 10^{-10}$	Reaktions- produkt
Methylamin. HCl	F	Glykokoll. HCl	P
Butylamin. HCl	F (P)	Anilin. HCl	P
$\beta$ -Alaninäthylester-HCl	F (P)	p-Aminobenzoesäureäthyl- ester. HCl	P
Glykokolläthylester-HCl	F (P)		

## b) Umsetzung des 1,2-Dibenzoyläthans mit den freien Aminen in Eisessiglösung

$K_B \geq 10^{-5}$	Reaktions- produkt	$K_B \leq 10^{-10}$	Reaktions- produkt
Butylamin	(P)	Glykokoll	P
Glykokollester	O	$\beta$ -Alanin	P
		Anilin	P

Zeichenerklärung: P = Pyrrol isoliert; F = Furan isoliert; (P) = Pyrrol nachgewiesen; O = keine Umsetzung.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann durch den Feldeffekt bzw. im Falle des Glykokolls durch den alternierenden Effekt gegeben werden. Bei der  $\epsilon$ -Aminokapronsäure wird der alternierende Effekt wegen der langen Kohlenstoffkette nicht mehr wirksam; die Aminogruppe zeigt das Verhalten eines aliphatischenamins.

<sup>20)</sup> *W. Borsche* und *J. Camper-Tisingh*, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 5008 (1907).

Eine zunächst vermutete sterische Hinderung der Aminogruppe durch die Carboxygruppe liegt beim Glykokolläthylester sicher nicht vor; dagegen scheint dies beim Anthranilsäureäthylester der Fall zu sein. Die Aminogruppe kann sich der enolisierten Carbonylgruppe nicht so weit nähern, daß es zu einer Umsetzung kommen kann. Sind in der Lösung dagegen Wasserstoffionen vorhanden, so reagiert die Dienolform des Diketons unter Wasserabspaltung und Furanringbildung. Fehlen die katalytisch wirksamen Wasserstoffionen, so können aus dem Reaktionsgemisch nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden. Die Aminogruppe der *o*-Aminobenzoesäure dagegen wird durch die benachbarte Carboxylgruppe nicht im gleichen Maße beeinflusst, so daß es zu einer Reaktion mit dem 1,4-Diketon unter Pyrrolringbildung kommt.

### Experimenteller Teil

Nach *J. B. Conant* und *R. E. Lutz*<sup>21)</sup> lassen sich diaromatische 1,4-Diketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Substitutionsprodukten und Fumarylchlorid unter den Bedingungen der *Friedel-Crafts*schen Synthese darstellen. Es entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden 1,2-Diaroyläthylene in der Transform<sup>21)</sup>, aus denen sich die gesättigten Ketone durch Reduktion mit Stannochlorid<sup>22)</sup> oder Natriumdithionit<sup>24)</sup> gewinnen lassen. Auf diese Weise wurde 1,2-Dibenzoyläthan (Schmp. 109–110° C\*), 1,2-Ditoluyläthan (Schmp. 159–160° C) und 1,2-Di(4-brombenzoyl)-äthan (Schmp. 181 bis 182° C) dargestellt. Die ermittelten Schmelzpunkte stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein<sup>22) 21) 23)</sup>.

Folgende primäre Aminoverbindungen wurden nach bekannten Verfahren rein dargestellt: Glykokolläthylester (Sdp<sub>20</sub> 61° C<sup>30)</sup>), Glykokolläthylesterhydrochlorid (Schmp. 145–146° C),  $\beta$ -Alaninäthylester (Schmp. 196–197° C<sup>26)</sup>),  $\beta$ -Alaninäthylesterhydrochlorid (Schmp. 63° C<sup>26)</sup>),  $\epsilon$ -Aminocapronsäurehydrochlorid (Schmp. 127–128° C<sup>27)</sup>), *p*-Aminobenzoesäureäthylester (Schmp. 92–93° C), *p*-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid (Schmp. 137–138° C), *o*-Aminobenzoesäureäthylester (Sdp<sub>13</sub> 137–138° C), *o*-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid (Schmp. 169–170° C). Die ermittelten Daten stimmen mit den vorliegenden Literaturangaben überein.

#### 1. Umsetzung von Acetonylaceton mit Aminhydrochloriden 2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrol

1,14 g Azetonylaceton werden mit 1,3 g Anilinhydrochlorid in 10 ccm Alkohol 2 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen der rasch abgekühlten Mischung in 100 ccm Wasser scheidet sich ein dunkel gefärbtes Öl ab, das bald zu einer blättrig-kristallinen Masse erstarrt. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation schmilzt die Verbindung bei 47,5° C, nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 50–51° C, Von *L. Knorr*<sup>28)</sup> wird als Schmelzpunkt für 2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrol 51–52° C angegeben und außerdem auf den an Fichtenharz erinnernden Geruch hingewiesen. Die erhaltene Verbindung besitzt ebenfalls diesen Geruch und gibt eine intensive Fichtenspan- und *Ehrlichsche* Reaktion.

\*) Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die Bestimmung erfolgte mit dem Metallblock.

<sup>21)</sup> *J. B. Conant* und *R. E. Lutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 1303 (1923).

<sup>22)</sup> *P. S. Bailey* und *R. E. Lutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2412 (1948).

<sup>23)</sup> *W. J. Hale* und *L. Thorp*, *J. Amer. chem. Soc.* **35**, 272 (1913).

<sup>24)</sup> *P. A. Levenne*, *L. W. Bassu*, *R. E. Steiger*, *J. biol. Chemistry* **81**, 699 (1929).

<sup>25)</sup> *Org. Syntheses Coll. Vol. II*, 19 (1948).

<sup>26)</sup> *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **85**, 115 (1913).

<sup>27)</sup> *Org. Syntheses Coll. Vol. II*, 28 (1948).

<sup>28)</sup> *L. Knorr*, *Liebigs Ann. Chem.* **236**, 305 (1886).

## 2,5-Dimethylpyrryl-1-benzoesäureäthylester-(4)

5,7 g Azetonylazeton und 10,1 g p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid werden in 30 ccm Alkohol gelöst und 5 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Mischung färbt sich hierbei schnell braun. Nach raschem Abkühlen wird in 250 ccm Wasser eingegossen. Das sich abscheidende schwere Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Es werden 11 g (= 90% d. Th.) blättrige Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Pyridin bei 90–91° C schmelzen. Von *S. Avakian*<sup>12)</sup> wird als Schmp. 91° C angegeben. Fichtenspan- und *Ehrlichsche* Reaktion sind positiv. Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich; es tritt schon nach wenigen Stunden im diffusen Tageslicht Verfärbung ein.

Mit freiem p-Aminobenzoesäureäthylester entsteht unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Acetonylazeton kein Pyrrolderivat; ebenso wenig mit o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid. Im letzteren Falle entsteht 2,5-Dimethylfuran. Ein nach *J. A. Trefiljew*<sup>29)</sup> aus Azetonylazeton durch Wasserentzug mit Phosphorperoxyd erhaltenes Dimethylfuran-Präparat besitzt einen Sdp. von 94° C und zeigt die gleichen Eigenschaften wie die erhaltene Verbindung.

Azetonylazeton gibt mit Methylammoniumchlorid in alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel kein Pyrrolderivat, mit Glykokolläthylesterhydrochlorid unter den gleichen Bedingungen ein stark verharztes braunes Öl, das wohl eine intensive Fichtenspan- und *Ehrlichsche* Reaktion gibt, aus dem jedoch das Pyrrol nicht isoliert werden kann.

## 2. Umsetzung von 1,2-Diaroyläthanen mit Glykokoll

## 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäure

0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan werden mit 0,19 g Glykokoll in 6 ccm Eisessig gelöst und 2 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe einiger Tropfen Wasser zu der abgekühlten Lösung scheidet sich ein körniger Niederschlag ab, der vom Lösungsmittel abgetrennt und mit wenig Äther gewaschen wird; Ausbeute 85–95%. Zur Reinigung löst man die Substanz in 2n-Natronlauge auf und fällt mit verdünnter Salzsäure wieder aus. Das noch leicht rosa gefärbte Produkt wird dreimal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 194,5–196° C. Die Verbindung ist farblos, sie färbt sich aber unter der Einwirkung des Tageslichtes langsam rosa. Sie gibt keine Fichtenspanreaktion, wohl aber eine positive *Ehrlichsche* Reaktion, ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Benzol und Äther und schwer löslich in Petroläther; in Wasser ist sie fast unlöslich.

$C_{18}H_{15}O_2N$ (277,3)	Ber.: C 78,0	H 5,42	N 5,06
	Gef.: » 77,7	» 5,59	» 5,26

## 2,5-Ditolylpyrryl-1-essigsäure

0,67 g 1,2-Ditolyläthan werden mit 0,19 g Glykokoll in 6 ccm Eisessig gelöst und 3 Std. im Einschmelzrohr auf 140–150° C erhitzt. Nach der schon oben beschriebenen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fällt in 75–80%iger Ausbeute ein Rohprodukt an, das sich über das Natriumsalz nicht umfällen läßt, da dieses in Wasser schwer löslich ist. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther liegt der Schmp. bei 213 bis 215° C. Diese Verbindung ist ebenfalls lichtempfindlich und gibt nur mit dem *Ehrlich-Reagenz* eine Farbreaktion. Sie ist in Benzol löslich, in Petroläther schwerlöslich und in Wasser praktisch unlöslich.

$C_{20}H_{19}O_2N$ (305,4)	Ber.: C 78,4	H 6,42	N 4,51
	Gef.: » 78,7	» 6,23	» 4,60

<sup>29)</sup> *J. A. Trefiljew*, J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 643 (1930).

## 2,5-Di-(4-bromphenyl)-pyrryl-1-essigsäure

2 g 1,2-Di-(4-brombenzoyl)-äthan und 0,19 g Glykokoll werden in 10 ccm Eisessig gelöst und im Einschmelzrohr auf 160° C erhitzt. Die Ausbeute an nicht umkristallisierter 2,5-Di-(4-bromphenyl)-pyrryl-1-essigsäure beträgt 60–65%. Zur Reinigung wird zunächst mit Petroläther gewaschen und dann dreimal aus Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 238–239° C. Sie löst sich leicht in heißem Eisessig, weniger in Chloroform, kaltem Eisessig, Äther und Aceton, in Benzol ist sie schwerlöslich, in Wasser und Petroläther unlöslich. Auch diese Verbindung ist lichtempfindlich und gibt nur die *Ehrlichsche* Reaktion.

$C_{18}H_{13}O_2N$ (435,1)	Ber.: C 49,6	H 2,99	N 3,22	Br 36,70
	Gef.: » 49,1	» 3,12	» 3,49	» 36,78

2,5-Diphenylpyrryl-1-( $\beta$ )-propionsäure

0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan und 0,22 g  $\beta$ -Alanin wird in 5 ccm Eisessig 2 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur scheiden sich feine Nadeln ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmilzt die Verbindung, die eine intensive *Ehrlichsche* Reaktion gibt bei 127–128° C.

$C_{19}H_{17}O_2N$ (291,3)	Ber.: C 78,40	H 5,88	N 4,82
	Gef.: » 78,13	» 6,05	» 4,74

## 3. Umsetzung von 1,2-Diaroyläthanen mit Glykokolläthylester

Dibenzoyläthan reagiert in Eisessiglösung mit Glykokolläthylester nach 2stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° C nicht. Gibt man zu dem gleichen Ansatz in alkoholischer Lösung geringe Mengen Salzsäure (1–2 Tropfen pro Ansatz) oder verwendet man Glykokolläthylesterhydrochlorid, so entsteht Diphenylfuran.

Ein nach *S. Kapf* und *C. Paal* durch Wasserabspaltung aus 1,2-Dibenzoyläthan dargestelltes 2,5-Diphenylfuran zeigt mit dem Reaktionsprodukt keine Schmelzpunktsdepression; ebenso stimmen die UV-Adsorptionsspektren überein.

$C_{16}H_{12}O$ (220,3)	Ber.: C 86,50	H 6,35
	Gef.: » 86,97	» 6,01

Nach Abtrennung des 2,5-Diphenylfurans verbleibt ein Rückstand, der eine positive *Ehrlichsche* Reaktion gibt, aus dem das Pyrrolderivat nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Nur bei einem Ansatz wurde in geringer Menge eine schön kristallisierende Substanz vom Schmp. 97–97,5° C erhalten.

Die Abtrennung des Pyrrolderivates von dem 2,5-Diphenylfuran wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd versucht: zu diesem Zwecke wird nach Abtrennung der Hauptmenge des 2,5-Diphenylfurans das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Dabei geht das nicht umgesetzte Glykokolläthylesterhydrochlorid nicht in Lösung. Der Petrolätherauszug, der 2,5-Diphenylfuran und das Pyrrolderivat enthält, gibt auf die Aluminiumoxydsäule im UV-Licht sichtbare Zonen mit unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit. Das langsamer wandernde Pyrrolderivat läßt sich vom 2,5-Diphenylfuran, das als breite hellblau fluoreszierende Zone erkennbar ist, auf der Säule trennen, auch eine teilweise Elution der Verbindung ist möglich, eine Abscheidung aus dem Eluat durch Kristallisation gelingt jedoch auch bei tiefen Temperaturen nicht. Das UV-Adsorptionsspektrum stimmt mit dem des auf anderem Wege gewonnenen 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylesters (Abb. 3) überein.

Das durch die Aluminiumoxydsäule gewanderte 2,5-Diphenylfuran läßt sich kristallisieren und zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 87,5–88° C.

Die Durchführung der Kondensationsreaktion zwischen 1,2-Dibenzoyläthan und Glykokolläthylesterhydrochlorid in Eisessiglösung liefert ebenfalls 2,5-Diphenylfuran und eine schwach positive *Ehrlichsche* Reaktion des Filtrats.

## 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylester

1 g 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäure wird in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und die Lösung mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Der Ansatz wird 6 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim tropfenweisen Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheiden sich Kristalle ab, die mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen und dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Die Verbindung fällt in zu Büscheln vereinigten Kristallnadeln an, die eine intensive *Ehrlichsche* Reaktion geben; Schmp. 97,5—98° C.

$C_{20}H_{19}O_2N$  (305,4) Ber.: C 78,70 H 6,23 O 10,47 N 4,59  
Gef.: » 78,66 » 6,28 » 11,70 » 4,27

Der Mischschmelzpunkt dieses 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylesters mit dem aus 1,2-Dibenzoyläthan und Glykokolläthylesterhydrochlorid erhaltenen Produkt ergab keine Depression.

Ditolyläthan gibt mit Glykokolläthylesterhydrochlorid unter den gleichen Versuchsbedingungen 2,5-Ditolyfuran (Schmp. 162° C). Die nach der Abtrennung des 2,5-Ditolyfurans verbleibende Lösung gibt eine deutliche *Ehrlichsche* Reaktion; das Pyrrolderivat konnte nicht isoliert werden.

Aus Dibenzoyläthan und  $\beta$ -Alaninäthylesterhydrochlorid entsteht in alkoholischer Lösung nach 6stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° C ebenfalls 2,5-Diphenylfuran. Aus dem verbleibenden Filtrat kann mit Petroläther eine Substanz ausgeschüttelt werden, die eine intensive *Ehrlichsche* Reaktion gibt. Das UV-Absorptionsspektrum dieser Verbindung (Abb. 4) zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem des 2,5-Diphenylpyrryl-1-essigsäureäthylesters.

4. Umsetzung von 1,2-Dibenzoyläthan mit  $\epsilon$ -Aminocapronsäure,  
Methylamin und Butylamin

Aus Dibenzoyläthan und  $\epsilon$ -Aminocapronsäurehydrochlorid in Eisessig entsteht nach 12stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 120° C 2,5-Diphenylfuran. Das Filtrat zeigt eine positive *Ehrlichsche* Reaktion; ein kristallisiertes Pyrrolderivat kann nicht isoliert werden.

Bei der Durchführung des Versuches in Isopropylalkohol wird das angewandte Dibenzoyläthan weitgehend zurückgewonnen. Die Lösung gibt mit *Ehrlich*-Reagenz eine schwach positive Reaktion, das entstandene Pyrrolderivat kann nicht isoliert werden.

Methylammoniumchlorid gibt mit Dibenzoyläthan in Eisessig nach 12stündigem Erhitzen auf 120° C 2,5-Diphenylfuran. Die Bildung eines Pyrrolderivates ist nicht nachweisbar. Bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel wird das Dibenzoyläthan zurückgewonnen; es entsteht weder ein Furan- noch ein Pyrrolderivat.

## 1-Butyl-2,5-Diphenylpyrrol

Die Darstellung dieser Verbindung aus 1,2-Dibenzoyläthan und n-Butylamin gelingt nicht durch Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung bzw. ohne Lösungsmittel.

0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan und 0,18 g n-Butylamin werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 12 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kann durch tropfenweisen Zusatz von Wasser 0,08 g eines Kristallisates erhalten werden, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 112—113° C schmilzt und eine intensive *Ehrlichsche* Reaktion zeigt.

Die Verbindung löst sich gut in Alkohol, Äther und Petroläther.

$C_{20}H_{21}N$  (275,4) Ber.: C 87,25 H 7,65 N 5,10  
Gef. » 87,02 » 7,97 » 5,04

Aus 1,2-Dibenzoyläthan und n-Butylaminhydrochlorid in Eisessig entsteht nach 12stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 120° C 2,5-Diphenylfuran. Das Filtrat zeigt nach Abtrennung der Kristalle eine schwache *Ehrlichsche* Reaktion; die Isolierung des Pyrrolderivates war nicht möglich.

Wird der gleiche Versuch in alkoholischer Lösung ausgeführt, so kann nur 1,2-Dibenzoyläthan zurückgewonnen werden. Der Nachweis von Pyrrol fällt schwach positiv aus.

#### 5. Umsetzung von 1,2-Diaroyläthanen mit aromatischen Aminen

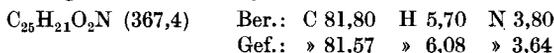
##### 1,2,5-Triphenylpyrrol

0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan und 0,33 g Anilinhydrochlorid werden in 10 ccm Alkohol gelöst und 25 Min. im Einschmelzrohr auf 100° C erhitzt. Das abgetrennte 1,2,5-Triphenylpyrrol wird aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert; Ausbeute 85—90%, Schmp. 229—230° C.

Anilin in Alkohollösung reagiert nicht mit Dibenzoyläthan; aus Anilin und Eisessig als Lösungsmittel entsteht 1,2,5-Triphenylpyrrol nach 1½stündigem Erhitzen auf 110° C n 85%iger Ausbeute.

##### 2,5-Diphenylpyrrol-1-benzoesäureäthylester-(4)

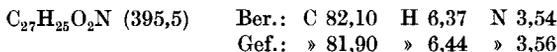
0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan und 0,43 g p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid werden in 10 ccm Alkohol 90 Min. im Einschmelzrohr auf 100° C erhitzt. Es fallen 0,75 g (83% d. Th.) des Pyrrolderivates an, das aus Alkohol umkristallisiert wird; Schmp. 219 bis 220° C. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Aceton und Essigester löslich, in Alkohol, Methanol und Petroläther schwer löslich; sie löst sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Fichtenspanreaktion ist negativ, die *Ehrlichsche* Reaktion positiv.



Mit p-Aminobenzoesäureäthylester tritt unter den gleichen Bedingungen keine Pyrrol- oder Furanringbildung ein.

##### 2,5-Ditolylpyrrol-1-benzoesäureäthylester-(4)

Aus 0,67 g 1,2-Ditolyläthan und 0,43 g p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im vorstehenden Versuch 0,7 g (= 70% d. Th.) 2,5-Ditolylpyrrol-1-benzoesäureäthylester-(4) erhalten, die aus Alkohol umkristallisiert werden; Schmp. 218° C. Die Verbindung ist löslich in Benzol und schwer löslich in Alkohol, Methanol und Petroläther; sie gibt keine Fichtenspanreaktion, die *Ehrlichsche* Reaktion ist positiv.

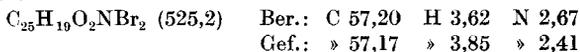


Mit p-Aminobenzoesäureäthylester tritt unter den gleichen Bedingungen keine Pyrrol- oder Furanringbildung ein.

##### 2,5-Di-(4-bromphenyl)-pyrrol-1-benzoesäureäthylester-(4)

1 g 1,2-Di-(4-brombenzoyl)-äthan und 0,43 g p-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid werden in 15 ccm Alkohol gelöst und 3½ Std. im Einschmelzrohr auf 110—120° C erhitzt. Es fällt 1 g (= 75% d. Th.) einer kristallinen Substanz an, die aus Benzol-Alkohol umkristallisiert wird; Schmp. 240,5—241,5° C.

Die Verbindung, die in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich, in Aceton, Äther, Petroläther und Eisessig gut und in Alkohol schwer löslich ist, gibt keine Fichtenspanreaktion, dagegen eine positive *Ehrlichsche* Reaktion.



Mit p-Aminobenzoesäureäthylester tritt unter den gleichen Bedingungen keine Pyrrol- oder Furanringbildung ein.

Mit o-Aminobenzoesäureäthylesterhydrochlorid geben Dibenzoyl-, Ditoluy- und Di-4-Brombenzoyläthan in Alkohol- bzw. Eisessiglösung die diesen Ketonen entsprechenden Furane. Aus Dibenzoyläthan und o-Aminobenzoesäureäthylester entsteht unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Pyrrolderivat; es wird stets 1,2-Dibenzoyläthan zurückgewonnen.

#### 2,5-Diphenylpyrryl-1-benzoesäure-(4)

0,6 g 1,2-Dibenzoyläthan und 0,36 g p-Aminobenzoesäure werden in 6 ccm Eisessig gelöst und 2 Std. im Einschmelzrohr auf 130–140° C erhitzt. Das abgetrennte Kristallisat kann durch Umfällen aus alkalischer Lösung mit verd. Salzsäure gereinigt werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig liegt der Schmp. bei 311–313° C (unter Zersetzung). Die Verbindung ist in Eisessig und warmer Natronlauge löslich, in Alkohol, Chloroform und Benzol ist sie schwer löslich und in Wasser unlöslich. Sie gibt eine positive *Ehrlichsche* Reaktion. Beim längeren Stehen einer Lösung in konz. Schwefelsäure tritt eine kirschrote Färbung auf.

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339,4)	Ber.: C 81,50	H 5,01	N 4,12
	Gef.: » 81,65	» 5,20	» 4,25

#### 2,5-Diphenylpyrryl-1-benzoesäure-(2)

0,6 1,2-Dibenzoyläthan und 0,36 g o-Aminobenzoesäure werden in 6 ccm Eisessig gelöst und 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. auf 140° C im Einschmelzrohr erhitzt. Es werden 2 Kristallfraktionen erhalten: 1. Schmp. 250–251° C, 2. Schmp. 139–140° C (1,2-Dibenzoyläthan). Die 1. Fraktion wird aus Eisessig umkristallisiert) Schmp. 252,5–253° C (u. Zersetzung). Ausbeute 73% d. Th. Die Substanz besitzt eine schwachgelbe Eigenfarbe, löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol und Eisessig und sehr schwer in Petroläther und Äther. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine Blaufärbung auf, die in Braungrün und Rotbraun umschlägt.

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339,4)	Ber.: C 81,50	H 5,01	N 4,12
	Gef.: » 81,41	» 5,35	» 4,28

Die Bildung eines Furanderivates konnte nicht beobachtet werden.

#### 2,5-Ditolylpyrryl-1-benzoesäure-(2)

0,67 g 1,2-Ditolyläthan und 0,37 g o-Aminobenzoesäure werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 6 Std. im Einschmelzrohr bei 150–160° gehalten. Die abgetrennte Verbindung wird aus Benzol-Petroläther umkristallisiert; Schmp. 254–255° C. Die Substanz gibt eine positive *Ehrlichsche* Reaktion, sie ist in Chloroform und Aceton leicht löslich, in Eisessig, Benzol und Alkohol gut und in Petroläther und verdünnter Natronlauge schwerlöslich.

$C_{25}H_{21}O_2N$ (367,4)	Ber.: C 81,70	H 5,72	N 3,92
	Gef.: » 81,50	» 5,95	» 3,79

Die Bildung eines Furanderivates wurde nicht beobachtet.

Aus Di-4-brombenzoyläthan und o-Aminobenzoesäure in Eisessiglösung entsteht nach 10stündigem Erhitzen auf 130–170° C im Einschmelzrohr weder ein Pyrrol- noch ein Furanderivat; es kann das Keton fast quantitativ zurückgewonnen werden.