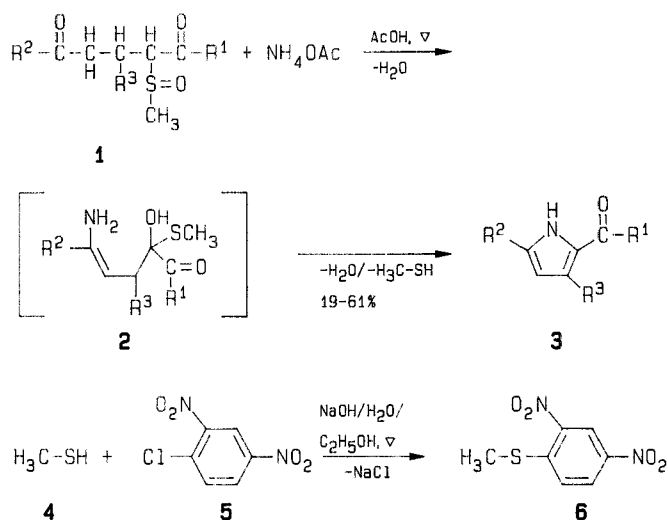


4-Cinnolinon-Derivaten¹, 6- und 7-substituierten Pteridinen² sowie Pyrazin- und Chinoxalin-Derivaten³. Wir beschreiben hier die Herstellung von 2-Aroyl-5-arylpyrrolen (**3**) durch Cyclokondensation von 1,5-Diaryl-2-methylsulfinyl-1,5-pentandionen⁴ (**1**) mit überschüssigem Ammoniumacetat in Eisessig. Dabei wird Methylmercaptan (**4**) eliminiert, das als 1-Methylthio-2,4-dinitrobenzol (**6**) nachgewiesen werden kann⁵.

Wir nehmen den folgenden Reaktionsablauf an: Die Carbo-nyl-Gruppe in 5-Stellung bildet mit Ammoniak eine Enamin-Gruppierung, welche mit der durch Pummerer-Umlagerung der Sulfinyl-Gruppe entstandenen *O,S*-Halbacetal-Struktur von **26**^{6,7} eine intramolekulare Cyclokondensation zum Pyrrol-System **3** unter Austritt von Wasser und Methylmercaptan eingeht.



1, 2, 3	R ¹	R ²	R ³
a			H
b		Cl- 	H
c	 -OCH ₃	H ₃ CO- 	H
d			H
e			 -Br
f			

Eine bequeme Synthese von 2-Aroyl-5-arylpyrrolen

Paul MESSINGER*, Conrad KUNICK

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Hamburg, Laufgraben 28, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

A Convenient Synthesis of 2-Aroyl-5-arylpyrroles

2-Aroyl-5-arylpyrroles are prepared in 20–60% yields by cyclocondensation of 1,5-diaryl-2-methylsulfinyl-1,5-pentanediones with ammonium acetate in acetic acid.

β -Oxosulfoxide sind mehrfach zur Herstellung von *N*-Heterocyclen verwendet worden, z. B. von 4-Chinolon- und

Die hergestellten 2-Aroyl-5-arylpyrrole **3** bilden gelblich bis intensiv gelb gefärbte Kristalle. Eine Verschiebung der Carbonyl-Bande im I.R.-Spektrum zu niedrigen Wellenzahlen und eine Tieffeld-Verschiebung des NH-Signals im ^1H -N.M.R.-Spektrum deuten auf eine intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung zwischen 1-H des Pyrrols und dem O-Atom der 2-Acyl-Gruppe hin⁸.

2-Aroyl-5-arylpyrrole (3a–f); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein 1,5-Diaryl-2-methylsulfinylpentan-1,5-dion (**1**; 1 mmol) wird mit Ammoniumacetat (0.3 g, 4 mmol) in Eisessig (3 ml) 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen kristallisiert das Produkt **3(a-e)** aus. Es wird mit wenig Eisessig und Petrolether gewaschen. Produkt **3f** wird mit Wasser (10 ml) aus dem Reaktionsgemisch gefällt und aus Eisessig umkristallisiert.

Tabelle. Hergestellte 2-Aroyl-5-arylpyrrole (3)

3	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a bzw. F [°C] aus Lit.	I. R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ [ppm]
a	51	166–168° (Ethanol)	164–166° ⁹	3280 (NH); 1610 (CO)	6.5–7.0 (dd nach H ₂ O-Austausch, 2H); 7.2–8.1 (m, 10H); 10.7 (br. s, verschwindet nach D ₂ O-Austausch)
b	49	233–235° (Ethanol)	C ₁₇ H ₁₂ ClNO (281.7)	3280 (NH); 1610 (CO)	
c	61	212–213° (Ethanol)	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃ (307.3)	3250 (NH); 1600 (CO)	
d	19	160–161°	C ₁₅ H ₁₁ NOS (253.3)	3270 (NH); 1605 (CO)	
e	27	224–225°	C ₂₃ H ₁₆ BrNO (402.3)	3265 (NH); 1600 (CO)	
f	31	163–164°	C ₂₃ H ₁₇ NO (323.4)	3290 (NH); 1600 (CO)	6.55 (s nach D ₂ O-Austausch, 1H); 6.8–7.8 (m, 15H); 10.25 (br. s, verschwindet nach D ₂ O-Austausch)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten gut überein: C $\pm$ 0.25, H $\pm$ 0.18, N $\pm$ 0.13, Br – 0.13, Cl – 0.03, S + 0.20.

1-Methylthio-2,4-dinitrobenzol (6):

In die siedende Reaktionslösung zur Herstellung von **3** wird Stickstoff geleitet und das aus dem Kühler entweichende Gasgemisch in eine –15°C kalte Lösung von Natriumhydroxid (0.04 g, 1 mmol) in Ethanol (4 ml) eingeleitet. Nach 20 min wird eine Lösung von 1-Chloro-2,4-dinitrobenzol (**5**; 0.16 g, 0.8 mmol) in Ethanol (10 ml) zugesetzt und das Gemisch 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird das Produkt **6** abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 40 mg (19%); gelbe Blättchen, F: 123–125°C (Lit.⁵, F: 128°C).

C₇H₆N₂O₄S ber. N 13.08 S 14.97
(214.2) gef. 13.04 14.97

I. R. (KBr): ν = 1505, 1330 cm⁻¹ (NO₂).

Eingang: 18. Juni 1985

* Korrespondenz-Adresse.

¹ von Strandtmann, M., Klutchko, S., Cohen, M. P., Shavel, J., jr. *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 173.

² Rosowsky, A., Chen, K. K. N. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2073.

³ Kano, S., Takahagi, Y., Shibuya, S. *Synthesis* **1978**, 372.

⁴ Messinger, P., Kunick, C., *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1985**, 318, 1045.

⁵ Bost, R. W., Turner, J. O., Norton, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1985.

⁶ Pummerer, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 2282.

⁷ Becker, H. D., Mikol, G. J., Russell, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3410.

⁸ Jackson, A. H., in: *Comprehensive Organic Chemistry*, Barton, D. H. R., Ollis, W. D., Eds., Vol. 4, Sammes, P. G., Ed., Pergamon Press, Oxford, 1979, p. 279.

⁹ Padwa, A., Smolanoff, J., Tremper, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4682.