

gegossen und nach 24 Stdn. mit Wasser ausgefällt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 166° (in Übereinstimmung mit E. P. KOHLER<sup>10)</sup>). Ausb. 2 g (66% d. Th.).

*β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (XXV)*: 5.5 g (0.2 Mol) *XXIV* werden in 40 ccm Eisessig 6 Stdn. gekocht und während dieser Zeit portionsweise 30 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 156°. Ausb. 3.9 g (72% d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_3$  (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.84 H 5.92

HANS FIESELMANN und WERNER EHMANN\*)

Über Methylendesoxybenzoine, VIII<sup>1)</sup>

## Über die Umsetzung von $\gamma$ -Ketosäuren mit Ammoniumacetat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 9. Mai 1958)

$\beta$ -Aroyl-propionsäuren kondensieren mit Ammoniumacetat unter Dimerisierung und Bildung von Pyrrolon-(2)-Derivaten.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Kondensation von Desoxybenzoin und verwandten Verbindungen mit Cyanessigester versuchten wir auch  $\gamma$ -Ketosäuren vom Typ der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure nach der von A. C. COPE und Mitarbb.<sup>2)</sup> angegebenen Methode umzusetzen. Mit  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure selbst wurde in guter Ausbeute eine gelbe Verbindung erhalten, die aber nicht das erwartete Kondensationsprodukt sein konnte. Vielmehr wurde sie auch ohne Cyanessigester gebildet, wenn man  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit Ammoniumacetat und Benzol längere Zeit in einer Umwälzapparatur erhitzte. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Bruttoformel  $C_{20}H_{17}NO_3$  (I) und zeigten, daß eine Molekülverdopplung erfolgt und gleichzeitig Stickstoff in das Molekül eingetreten war. Dieser konnte nur heterocyclisch gebunden sein, da beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure keine Veränderung eintrat und erst längeres Kochen mit methanol. Kalilauge diesen als Ammoniak entfernte. Gleichzeitig wurde dabei wieder  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure gebildet.

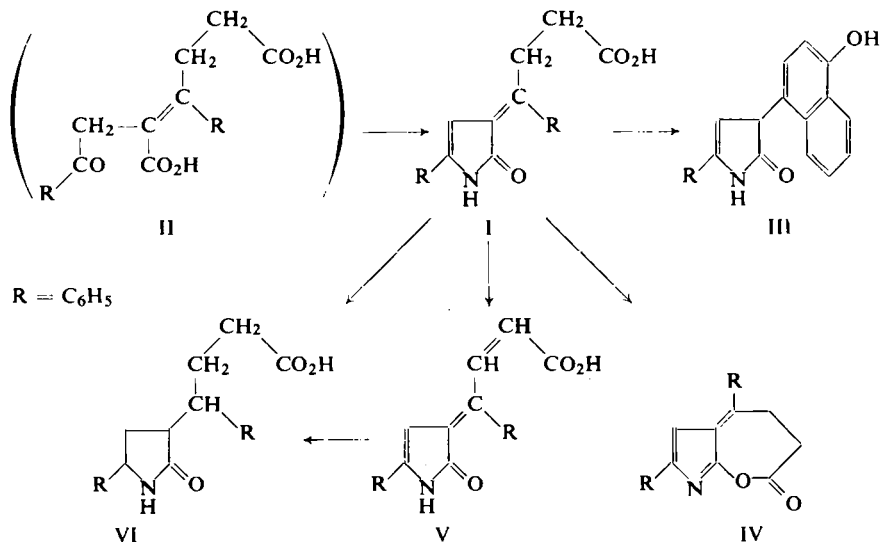
Von den drei vorhandenen Sauerstoffatomen mußten zwei einer Carboxylgruppe angehören, da es gelang, einen Methyl- bzw. Äthylester zu erhalten. Ersterer entstand auch, wenn zur Umsetzung von vorne herein der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-methylester verwendet wurde.

\*) Aus der Dissertat. Univ. Erlangen 1952.

1) VII. Mittel.: H. FIESELMANN und W. EHMANN, Chem. Ber. **91**, 1706 [1958], vorstehend.

2) A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 [1937]; A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF und E. HARDENBERGH, ebenda **63**, 3452 [1941].

Nach W. BORSCHÉ und Mitarbb.<sup>3)</sup> vermag  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit aromatischen Aldehyden je nach den Reaktionsbedingungen sowohl in  $\alpha$ - als auch in  $\beta$ -Stellung zu kondensieren. An eine solche Kondensation, in unserem Falle jedoch zwischen zwei Molekülen  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure, war auch hier zu denken. Eine Verknüpfung in  $\beta$ -Stellung fällt weg, da es nicht gelang, mit  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure eine analoge Verbindung zu erhalten. Durch Verknüpfung in  $\alpha$ -Stellung müßte also zunächst eine Verbindung der Formel II entstehen, die evtl. über ihr Lacton<sup>3)</sup> durch Ammoniumacetat bzw. daraus frei werdendes Ammoniak in  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -[5-phenyl-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-buttersäure (I) übergeführt wird.



Beim Behandeln von I mit 75-proz. Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur entstand unter Wasserabspaltung das farblose 4-[5-Phenyl-pyrrolon-(2)-yl-(3)]-naphthol-(1) (III), das methyliert und acetyliert werden konnte. Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid in Pyridin auf I wurde 1 Mol. Wasser abgespalten, die erhaltene Verbindung war aber nicht mit III identisch. Sie konnte mit Diazomethan nicht methyliert werden und wurde beim Kochen mit Methanol und Schwefelsäure wieder zum Methyl ester von I aufgespalten. Diese Tatsachen ließen sich nur durch die Formel IV eines ungesättigten Lactons erklären.

In methanol. Kalilauge zeigte I beim Durchleiten von Luft bei ca. 50° eine Farbvertiefung von Gelb nach Rot, die unter Stickstoff unterblieb. Brom in Eisessig verursachte unter Bromwasserstoffentwicklung die gleiche Erscheinung. In beiden Fällen trat das gleiche dunkelrote Dehydro-Produkt auf. Daß es sich dabei um die  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -[5-phenyl-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-crotonsäure (V) handelte, ging daraus hervor, daß es einerseits einen Methyl ester lieferte und andererseits bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff in die farblose  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -[5-phenyl-

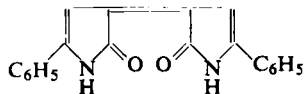
<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1108 [1914]; W. BORSCHÉ, P. HOFMANN und H. KÜHN, Liebigs Ann. Chem. 554, 23 [1943].

pyrrolidon-(2)-yl-(3)]-buttersäure (VI) übergang. Dieselbe Säure wurde auch bei der Hydrierung von I unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff erhalten.

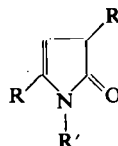
Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-methylester mit Ammoniumacetat wurde in ganz geringer Menge ein blaues Nebenprodukt erhalten, das in organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich war. Es erwies sich als identisch mit einer Verbindung, die bereits M. KUGEL<sup>4)</sup> beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-äthylester mit alkohol. Ammoniak im Einschlußrohr beobachtet hatte und der er ohne nähere Begründung die Konstitution eines Bis-[2-oxo-5-phenyl- $\Delta^4$ -pyrrolinylidens-(3)] (VII) zuschrieb.

In analoger Weise konnte aus  $\beta$ -*p*-Anisoyl-propionsäure und Ammoniumacetat die  $\gamma$ -[*p*-Methoxy-phenyl]- $\gamma$ -[5-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-buttersäure erhalten werden. Beim Erhitzen mit methanol. Kalilauge wurde auch sie wieder zur  $\beta$ -*p*-Anisoyl-propionsäure aufgespalten.

Wie bereits erwähnt, konnte mit  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure kein ähnlich gebautes Kondensationsprodukt erhalten werden. Vielmehr entstand eine farblose Verbindung, die beim Schmelzen intensiv grün wurde. Die gleiche Erscheinung trat auch beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Acetanhydrid, Nitrobenzol oder Chinolin auf. Die abgekühlten Lösungen waren wieder nahezu farblos. Ein analoges Verhalten beschreibt K. ALMSTRÖM<sup>5)</sup> für das aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure und Anilin erhaltene farblose Produkt. Da er ein Acetylderivat, dessen Schmelze ebenfalls grün war, und mit Phosphortrichlorid ein Monochlorderivat erhalten konnte, schrieb er seiner Verbindung die Konstitution eines 1.3.5-Triphenylpyrrolons-(2) (VIII) zu. Unsere Verbindung müßte demnach die Formel eines 3.5-Diphenylpyrrolons-(2) (IX) besitzen; eine genaue Konstitutionsaufklärung steht jedoch noch aus.



VII



VIII: R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 IX: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir aufrichtig für die Förderung unserer Arbeit.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. **299**, 50 [1898].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **400**, 131 [1913].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*γ-Phenyl-γ-[5-phenyl-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-buttersäure (I)*: 89.1 g (0.5 Mol) *β-Benzoyl-propionsäure*, 40 g *Ammoniumacetat* und 250 ccm Benzol werden 8 Stdn. in einer Entwässerungsapparatur auf 160–180° erhitzt. Nach 5 Stdn. fügt man weitere 30 g *Ammoniumacetat* zu. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristallkrusten werden zerkleinert, mit Methanol gewaschen und aus Eisessig und anschließend Aceton umkristallisiert. Die goldgelben Stäbchen schmelzen bei 218–220° unter Rotfärbung. Ausb. 66.5 g (83.5% d. Th.).

$C_{20}H_{17}NO_3$  (319.4) Ber. C 75.22 H 5.37 N 4.39

Gef. C 75.57 H 5.54 N 4.43 Mol.-Gew. 320, 322 (nach RAST)

I ist leicht löslich in heißem Eisessig und n-Butanol, weniger gut in heißem Methanol, Aceton und Nitrobenzol und schwer löslich in Benzol und Chloroform. In Lauge löst es sich mit braunroter Farbe und wird beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Im UV fluoresziert I leuchtend gelb.

*Methylester*

a) *Mit Methanol/Schwefelsäure*: 3.2 g (0.01 Mol) I, 100 ccm Methanol und 1 ccm konz. Schwefelsäure werden 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Stäbchen vom Schmp. 164°. Ausb. 2.7 g (81% d. Th.).

b) *Mit Diazomethan*: Eine Lösung von 2 g I in 20 ccm Dioxan und einigen Tropfen Eisessig wird mit überschüss. Diazomethanlösung versetzt und 2 Tage stehengelassen. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 164°. Ausb. 1.9 g (91% d. Th.).

c) *Aus β-Benzoyl-propionsäure-methylester und Ammoniumacetat*: 38.4 g (0.2 Mol) *β-Benzoyl-propionsäure-methylester* werden wie oben mit 15 g *Ammoniumacetat* und 150 ccm Benzol 15 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 0.3 g des dunkelblauen Bis-[2-oxo-5-phenyl-Δ<sup>4</sup>-pyrrolinylidens-(3)] (VII) abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der auskristallisierte Methylester von I wird aus Methanol oder Eisessig umkristallisiert. Sechsseitige gelbe Stäbchen vom Schmp. 164°. Ausb. 15 g (45% d. Th.).

$C_{21}H_{29}NO_3$  (333.4) Ber. C 75.65 H 5.74 N 4.20 Gef. C 75.55 H 5.87 N 4.26

Oben abfiltriertes VII kann aus viel Nitrobenzol in Form kleiner violetter Blättchen erhalten werden, die bis 350° beständig sind und darüber unter Zersetzung sublimieren.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$  (314.3) Ber. C 76.42 H 4.49 N 8.91 Gef. C 76.10 H 4.59 N 9.29

VII ist schwerlöslich in heißem Chlorbenzol, Pyridin, Chinolin, Anilin und Nitrobenzol, löslich in Alkohol. Natronlauge mit blauer Farbe, die nach einigen Stunden nach Graugrün umschlägt. In konz. Schwefelsäure blau löslich, mit Wasser wieder fällbar.

*Äthylester*: Eine Lösung von 3.2 g (0.01 Mol) I in 150 ccm Äthanol wird unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, der Alkohol zum größten Teil abgezogen und der dunkelbraune Rückstand in Wasser gegossen. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man den ausgefallenen Niederschlag in Form feiner orangegelber Nadeln vom Schmp. 143°. Ausb. 2.8 g (80% d. Th.).

$C_{22}H_{21}NO_3$  (347.4) Ber. C 76.06 H 6.09 N 4.04 Gef. C 76.33 H 6.23 N 4.13

*Alkalische Spaltung von I*: 3.2 g (0.01 Mol) I werden mit 12 g Kaliumhydroxyd, 25 ccm Wasser und 75 ccm Methanol 16 Stdn. gekocht, wobei Ammoniak entweicht. Dann wird mit

\*) Schmp. unkorrigiert.

verd. Schwefelsäure angesäuert, 50 ccm Methanol i. Vak. abgezogen und mit überschüssiger schwefelsaurer methanol. 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung versetzt. Das sich abscheidende Hydrazon wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester in Form goldglänzender Schuppen vom Schmp. 161° erhalten. Es gibt mit einem aus  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure hergestellten Produkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 3.2 g (45% d. Th.).

$\gamma$ -[*p*-Methoxy-phenyl]- $\gamma$ -[5-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-buttersäure: 62.4 g (0.3 Mol)  $\beta$ -*p*-Anisoyl-propionsäure, 30 g Ammoniumacetat und 200 ccm Benzol werden wie oben 12 Stdn. auf 160–180° erhitzt. Die abgeschiedenen braunen Kristalle werden mit Aceton gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Gelbbraune, tönchenförmige Kristalle vom Schmp. 224–225° (Zers.), Ausb. 48 g (84% d. Th.).

$C_{22}H_{21}NO_5$  (379.4) Ber. C 69.64 H 5.58 N 3.70 Gef. C 69.45 H 5.60 N 3.84

Schwer löslich in Methanol und Benzol, löslich in verd. Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Bei der alkalischen Spaltung, wie oben bei I beschrieben, erhält man das  $\beta$ -*p*-Anisoyl-propionsäure-2.4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 149°.

*Methylester*: 3.8 g (0.01 Mol) Säure werden mit 50 ccm Methanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. gekocht, in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält gelbbraune Kristalle, die bei etwa 165° zu sintern beginnen, dann wieder fest werden und bei 186–187° schmelzen. Der Ester kristallisiert mit 1 Mol. Essigsäure, die durch mehrstündiges Erhitzen i. Vak. auf 100° entfernt werden kann.

$C_{23}H_{23}NO_5 \cdot CH_3CO_2H$  (453.5) Ber. C 66.21 H 6.00 Gef. C 66.16 H 5.99

Der Ester ist verhältnismäßig leicht löslich in Methanol, Äthanol und Eisessig.

4-[5-Phenyl-pyrrolon-(2)-yl-(3)]-naphthol-(1) (III): 6.4 g (0.02 Mol) I werden mit 30 ccm 75-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Dabei geht zunächst alles in Lösung, später scheidet sich eine dunkle, harzige Masse ab. Nach dem Eingießen in Wasser wird der Niederschlag aus Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert. Die farblosen Schuppen schmelzen bei 277° unter Blaufärbung. Ausb. 2.5 g (42% d. Th.). Aus Methanol farblose Stäbchen.

$C_{20}H_{15}NO_2$  (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.24 H 5.18 N 4.58

III löst sich leicht in Aceton, schwerer in Methanol und Äthanol und schwer in Chloroform und Benzol. In Natronlauge leicht löslich.

*Methyläther*: 3.01 g (0.01 Mol) III werden in 100 ccm Dioxan gelöst, 3 Tropfen Eisessig zugefügt und mit soviel äther. Diazomethanlösung versetzt, daß nach 2-tägigem Aufbewahren noch ein Überschuß vorhanden ist. Dieser wird mit wenig Eisessig zerstört und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Methanol in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 225°. Ausb. 2.4 g (89% d. Th.).

$C_{21}H_{17}NO_2$  (315.4) Ber. C 79.98 H 5.43 Gef. C 80.02 H 5.52

*Acetylverbindung*: 3.01 g (0.01 Mol) III werden in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst, unter Eiskühlung mit 6 ccm Acetylchlorid versetzt und 1 Stde. bei 80° gehalten. Nach dem Verdünnen mit Methylenchlorid wird gründlich mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 189°. Ausb. 2.6 g (76% d. Th.).

$C_{22}H_{17}NO_3$  (343.4) Ber. C 76.95 H 4.99 Gef. C 76.97 H 5.03

Die Acetylverbindung läßt sich in 90-proz. Ausb. durch kurzes Kochen mit 10-proz. methanol. Kalilauge zu III verseifen.

*l*-Lacton (IV): 9.6 g (0.03 Mol) I, in 70 ccm trockenem Pyridin gelöst, werden unter Eiskühlung mit 20 g Acetylchlorid versetzt und dann 2 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Die dunkle Lösung wird mit Methylenchlorid verdünnt, mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen, die dabei ausfallenden Kristalle isoliert und mit denjenigen vereinigt, die man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält. Aus Äthanol schwach lachsfarbene Kristalle vom Schmp. 209° (Zers.). Ausb. 4.3 g (48% d. Th.).

$C_{20}H_{15}NO_2$  (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.50 H 5.02 N 4.64

*Spaltung mit Methanol/Schwefelsäure*: 3 g (0.01 Mol) IV werden mit 40 ccm Methanol und 1 ccm konz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. IV geht dabei in Lösung, bald scheiden sich jedoch reichlich gelbe Kristalle ab. Aus Methanol gelbe Stäbchen vom Schmp. 164°, die sich als identisch mit dem *Methylester von I* erweisen. Ausb. 2.6 g (78% d. Th.).

*$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -[5-phenyl-pyrrolon-(2)-yliden-(3)]-crotonsäure (V)*

a) *Durch Dehydrierung von I mit Brom*: Zu einer 80° warmen Lösung von 3.2 g (0.01 Mol) I in 60 ccm Eisessig gibt man tropfenweise 1.7 g Brom (theoret. 1.6 g) in 7 ccm Eisessig. Unter Bromwasserstoffentwicklung und Dunkelrotfärbung scheiden sich rote Kristalle ab. Nach 2 stdg. Aufbewahren wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Lange dunkelrote Stäbchen vom Schmp. 255–256°, die 1 Mol. Kristallessigsäure enthalten. Ausb. 2.7 g (71.5% d. Th.).

$C_{20}H_{15}NO_3 \cdot CH_3CO_2H$  (377.4) Ber. C 70.02 H 5.07 Gef. C 70.14 H 5.15

V löst sich in warmer Natronlauge mit rotbrauner Farbe und läßt sich mit Säuren wieder unverändert ausfällen. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Pyridin, schwerer in Methanol und Äthanol und sehr schwer löslich in Benzol.

Durch 3 stdg. Erhitzen i. Vak. bei 100° kann die Kristallessigsäure entfernt werden. Danach schmilzt V bei 248°.

$C_{20}H_{15}NO_3$  (317.3) Ber. C 75.69 H 4.76 N 4.41 Gef. C 75.50 H 5.00 N 4.61

b) *Durch Dehydrierung von I mit Luftsauerstoff*: Durch eine 45° warme Lösung von 0.5 g I in 10 ccm Methanol, 5 ccm Wasser und 2.5 g Natriumhydroxyd wird während 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. Luft durchgeblasen. Dabei färbt sie sich zunehmend bordeauxrot. Der nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure erhaltene dunkelrote Niederschlag liefert nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 0.4 g (68% d. Th.) V vom Schmp. 255–256°.

Wird der gleiche Ansatz unter Stickstoff eingeschmolzen und 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf 45° erwärmt, so tritt lediglich die braunrote Farbe des Natriumsalzes von I auf, und beim Versetzen mit Säure wird I unverändert zurückerhalten.

*Methylester*: 3.8 g (0.01 Mol) V (mit Kristallessigsäure) werden mit 50 ccm Methanol und 5 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 231°, die 1 Mol. Kristallessigsäure enthalten. Ausb. 2 g (51% d. Th.).

$C_{21}H_{27}NO_3 \cdot CH_3CO_2H$  (391.4) Ber. C 70.57 H 5.41 N 3.58 Gef. C 70.87 H 5.45 N 3.60

*$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -[5-phenyl-pyrrolidon-(2)-yl-(3)]-buttersäure (VI)*

a) *Durch Hydrierung von I in Eisessig*: 3.2 g (0.01 Mol) I werden in 80 ccm Eisessig mit 0.5 g Pd/BaSO<sub>4</sub> bei 50° hydriert. Dabei werden innerhalb 5 Stdn. ca. 500 ccm Wasserstoff aufgenommen, und die Lösung entfärbt sich. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand aus wenig Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 206°. Ausb. 2 g (62% d. Th.).

$C_{20}H_{21}NO_3$  (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 Gef. C 74.10 H 6.51

VI ist sehr leicht löslich in Methanol und Eisessig, schwer in Benzol.

b) *Durch Hydrierung von I in alkalischem Medium:* 3.2 g (0.01 Mol) I werden in 40 ccm Methanol, 20 ccm Wasser und 3 g Natriumhydroxyd mit 0.5 g Pd/BaSO<sub>4</sub> bei 50° hydriert. Dabei wird die berechnete Menge Wasserstoff in 4 Stdn. aufgenommen. Die farblose Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Niederschlag aus wenig Eisessig umkristallisiert. Schmp. 206°. Ausb. 2.5 g (80% d. Th.).

c) *Durch Hydrierung von V in alkalischem Medium:* 3.8 g (0.01 Mol) V (mit Kristallessigsäure) werden wie unter b) bei 50° hydriert. Dabei wird innerhalb von 5 Stdn. die für 3 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 2.2 g (68% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 206°.

*p-Brom-phenacyl-ester:* Eine mit 10-proz. Natronlauge neutralisierte Lösung von 1 g VI in 5 ccm Methanol wird mit 1 g *p-Brom-phenacylbromid* 1 Stde. gekocht, in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag nach dem Abfiltrieren in Methanol aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein zähes Öl, das im Verlauf einiger Tage kristallin wird. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 176°. Ausb. 1.1 g (70% d. Th.).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>BrNO<sub>4</sub> (520.4) Ber. C 64.62 H 5.04 N 2.69 Gef. C 64.65 H 5.20 N 2.83

*3,5-Diphenyl-pyrrolon-(2) (IX):* 25.4 g (0.1 Mol) *α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure*, 15 g *Ammoniumacetat* und 150 ccm Benzol werden wie oben 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Die abgetrennten, schwach grünen Kristalle, werden aus viel Ameisensäure umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 283–284° u. Zers. und Grünfärbung schmelzen. Ausb. 14 g (59.5% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.24 H 5.70 N 5.74

IX ist unlöslich in Wasser, Lauge und Alkohol, schwerlöslich in Ameisensäure, Eisessig, Acetanhydrid, höheren Alkoholen und Ketonen, etwas leichter in Anisol und Chino'in. Die heißen Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln sind intensiv grün gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Abkühlen wieder. In konz. Schwefelsäure löst sich IX mit kirschroter Farbe.