

Synthesen von Heterocyclen, CXC¹⁾

Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XV²⁾

Eine einfache Synthese von 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-1,3-diazepin-2,4,5-trionen

Gert Kollenz*, Erich Ziegler, Herwig Igel und Christa Labes

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz

Eingegangen am 28. November 1975

4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandion (**1**) setzt sich mit Arylisocyanaten bzw. Di-*p*-tolylcarbodiimid (Molverh. 1:4) unter H⁺-Katalyse zu den 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-1,3-diazepin-2,4,5-trionen **3** um, deren Konstitution auch durch alkalische Hydrolyse bzw. Reaktion mit Anilin gesichert wird. Die Thermolyse von **3** in wasserfreiem Decalin liefert nach Arylisocyanat-Verlust die 4-[α -(Arylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2,3-dione **7**, bei trockenem Erhitzen von **3a** auf 220 bis 230°C bildet sich das 2,4-Diphenyl-3-chinolinglyoxylanilid (**5**) neben dem 4-Pyrrolin-2-on-Derivat **6**.

Syntheses of Heterocyclic Compounds, CXC¹⁾

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, XV²⁾

A Simple Synthesis of 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-1,3-diazepine-2,4,5-triones

The H⁺-catalyzed reaction of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione (**1**) with an excess of arylisocyanates or di-*p*-tolylcarbodiimide (molar ratio 1:4) gives the 2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-1,3-diazepine-2,4,5-triones **3**. The constitutions of **3** are confirmed by alkaline hydrolysis and condensation with aniline. Heating of **3** in dry decalin yields the 4-[α -(arylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2,3-diones **7**, decomposition of **3a** at 220–230°C leads to the formation of 2,4-diphenyl-3-quinolineglyoxylanilide (**5**) and the 4-pyrrolin-2-one derivative **6**.

Vor einiger Zeit³⁾ ist über eine Umsetzung von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandion (**1**) mit Arylisocyanaten bzw. Di-*p*-tolylcarbodiimid berichtet worden, die formal als 4+2-Cycloaddition des Heterocumulens an ein intermediär durch CO-Abspaltung aus **1** gebildetes Dibenzoylketen anzusehen ist. Die Reaktionspartner werden dabei 4 h in benzolischer Lösung unter Rückfluß (80°C) erhitzt und liefern als stabile Endprodukte 1,3-Oxazin-2,4-dione.

Arylisocyanate bzw. Diarylcarbodiimide vermögen jedoch auch an noch nicht decarbonyliertem **1** anzugreifen, eine Reaktionsweise, wie sie auch bei der Umsetzung von **1**

¹⁾ CLXXXIX. Mittell.: A. K. Müller, F. Raninger und E. Ziegler, *Synthesis*, im Druck.

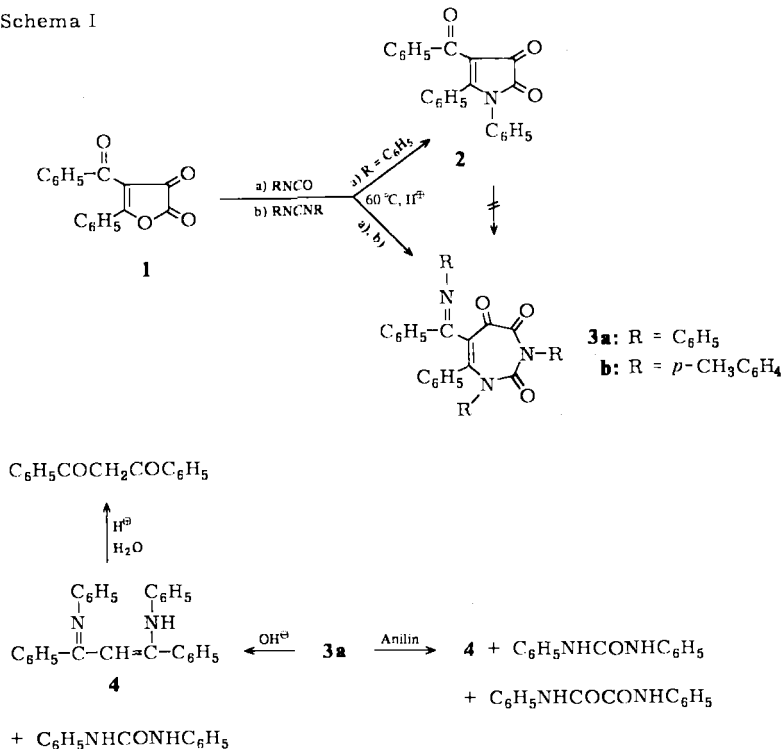
²⁾ XIV. Mittell.: W. Ott, G. Kollenz und E. Ziegler, *Synthesis* **1975**, 433.

³⁾ G. Kollenz, H. Igel und E. Ziegler, *Mh. Chem.* **103**, 450 (1972).

mit Schiffischen Basen beobachtet werden konnte⁴⁾. Damit schien eine Möglichkeit gegeben, **1** auch als Komponente für Cycloaddition unter Ringaufweitung einzusetzen, in Analogie zu Versuchen von *Gompper* und *Stetter*⁵⁾ bzw. *Burger* et al.⁶⁾. Man beläßt **1** mit einem 4–5fachen Überschuß des entsprechenden Arylisocyanats (ohne Lösungsmittel) bzw. Carbodiimids (Lösungsmittel DMF) unter H^{\oplus} -Katalyse 1–3 Tage bei 60°C. Die gebildete feste orangefarbene Masse kristallisiert nach Zerreiben mit Äther in Form gelber Prismen. Das im Zuge dieser Reaktion entwickelte CO_2 läßt jedoch eine quantitative Abschätzung auf Grund der relativ geringen Ausbeuten an **3** (30–40%) sowie diverser Nebenreaktionen nicht zu. Bei Verwendung von *p*-Tolylisocyanat bzw. Di-*p*-tolylcarbodiimid als Reaktionspartner für **1** resultieren jeweils identische Reaktionsprodukte (= **3b**).

Die so synthetisierten Substanzen sind auf Grund der elementaranalytischen sowie IR- und massenspektrometrischen Daten als 1*H*-1,3-Diazepin-2,4,5-trione **3** formuliert worden. So zeigt z. B. **3a** im Massenspektrum eine charakteristische Fragmentierung: $m/e = 547 M^+$, 428, 427 ($M^+ - C_6H_5NCO$ bzw. C_6H_5NCOH), 399 (Verlust von CO), 371 (weiterer CO-Verlust), daneben auch starke Signale bei $m/e = 180$ ($C_6H_5 - C = NC_6H_5$ -Rest) und 119 (Phenylisocyanat).

Schema I



⁴⁾ W. Ott, G. Kollenz und E. Ziegler, *Synthesis* **1975**, 433.

⁵⁾ R. Gompper und J. Stetter, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 233.

⁶⁾ K. Burger, A. Meffert, J. Linder und P. Hagn, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3223.

Das gleichzeitige Auftreten von $m/e = 119$ neben dem sehr kleinen Molekülpeak spricht für eine während der Aufnahme des Spektrums einsetzende thermische Phenylisocyanat-Abspaltung, wie sie auch tatsächlich in präparativem Maßstab zur weiteren Strukturaufklärung dieser Siebenring-Heterocyclen **3** benutzt werden konnte (siehe Schema II).

Aus der ätherischen Mutterlauge von **3a** ist noch das rote 4-Pyrrolin-2,3-dion **2** isolierbar und nach Vergleich mit einem Literaturpräparat³⁾ eindeutig identifizierbar. **2** kann allerdings nicht das Zwischenglied der Synthese von **3a** sein, da Einwirkung von weiterem Phenylisocyanat auf reines **2** unter gleichen Reaktionsbedingungen keinerlei Veränderung an **2** bewirkt.

Um auch chemische Beweise für die Richtigkeit der Konstitution dieser Diazepin-Derivate **3** zu erhalten, sind an **3a** einige einfache Abbaubersuche durchgeführt worden: Während **3a** gegenüber saurer Hydrolyse stabil ist, kristallisiert bei Erhitzen von **3a** in äthanolischer 2 N NaOH nach 30 min eine gelbe Substanz, die als β -Anilinochalconanil **4**⁷⁾ identifizierbar ist. **4** läßt sich mit verdünnter Salzsäure bei 20°C quantitativ zu Dibenzoylmethan verseifen. Aus der äthanolischen Mutterlauge von **4** ist auch noch *N,N'*-Diphenylharnstoff isolierbar. Das Entstehen von **4** weist auf das Vorhandensein des Strukturelements $-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{N}<$ in **3a** hin. Erhitzt man **3a** in überschüssigem Anilin 20 min auf 150°C, so fällt nach Abkühlen und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Äther ein Substanzgemisch an, bestehend aus *N,N'*-Diphenylharnstoff und Oxaldianilid, wobei letzteres für das Vorliegen einer α -Diketo-Gruppierung in **3a** spricht. Aus dem Filtrat ist wiederum **4** isolierbar. Das 1*H*-1,3-Diazepin-2,4,5-trion-System wird also sowohl durch alkalische Hydrolyse als auch durch Anilin in strukturcharakteristische Bruchstücke zerlegt.

Thermolyse von **3**

Wie bereits bei der Diskussion des Massenspektrums von **3a** angedeutet wurde, führt trockenes Erhitzen von **3** über den Schmelzpunkt (220–230°C) zur Abspaltung von Arylisocyanat, das bei Anlegen eines Vakuums in der berechneten Menge (1 mol Isocyanat pro mol **3**) gewonnen werden kann. Versuche, die unter diesen Bedingungen verbleibenden Molekülfragmente bzw. etwaige Folgeprodukte zu isolieren und zu identifizieren, waren im Fall von **3a** erfolgreich (Schema II).

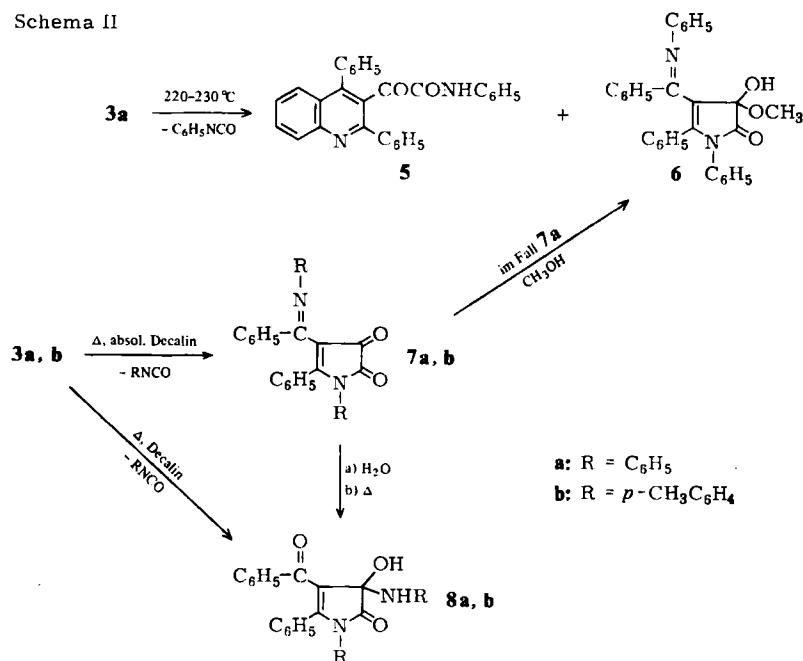
Nach Beendigung der Isocyanat-Entwicklung kann man aus dem erkalteten Rückstand mit Äther zwei Substanzen isolieren. Die schwerer lösliche ist nach Auswertung der elementaranalytischen, IR-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopischen Daten [MS-Fragmentierung: $m/e = 428 \text{ M}^+$, $308 (\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO})$, $280 (\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCO})$, kein Fragment $m/e = 180$] als 2,4-Diphenyl-3-chinolinglyoxylanilid (**5**) anzusehen. Einen deutlichen Hinweis für das Vorliegen eines 2,4-Diphenylchinolin-Gerüsts in **5** bringt auch die Tatsache, daß durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf **5** bei 175°C die Gruppierung $-\text{CO}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ abgespalten wird. Unter den dabei gebildeten Substanzen ist dünnschichtchromatographisch mit Hilfe eines entsprechenden Vergleichspräparates⁸⁾ auf Grund des identischen R_f -Wertes (0,7, Lösungsmittel Chloroform)

⁷⁾ S. Hauptmann, E. Uhlemann und L. Widmann, J. Prakt. Chem. 1968, (38) 101.

⁸⁾ C. Beyer, Ber. Deut. Chem. Ges. 20, 1772 (1887).

sowie der charakteristischen hellblauen Fluoreszenz im UV-Licht (254 bzw. 350 nm) 2,4-Diphenylchinolin feststellbar.

Schema II



Der zweiten, leichter löslichen Verbindung kann die Konstitution eines 3-Hydroxy-3-methoxy-1,5-diphenyl-4-[(α -(phenylimino)benzyl)-4-pyrrolin-2-ons (6) zugeordnet werden, was neben der Elementaranalyse vor allem die Ergebnisse der Massenspektrometrie beweisen. Außer der erwarteten Fragmentierung [$m/e = 460 M^+$, 428, 427 ($M^+ - CH_3OH$ (H)), 399, 371 (zweimaliger CO-Verlust)] ist vor allem das Fehlen einer OCH₃-Abspaltung sowie das Auftreten des Fragments $m/e = 180$ (C₆H₅-C=NC₆H₅) als Basispeak charakteristisch. Dazu kommen noch weitere experimentelle Ergebnisse: Bei Änderung der Thermolysebedingungen – Erhitzen in wasserfreiem, frisch destilliertem Decalin unter Stickstoff-Atmosphäre – zerfallen 3a, b zu roten, gegen Wasser sehr empfindlichen Substanzen, die als 4-[(α -(Arylimino)benzyl)-4-pyrrolin-2,3-dione 7 identifizierbar sind. 7a sollte also durch Aufnahme von Methanol 6 ergeben, was auch tatsächlich der Fall ist.

Beispiele für die Fähigkeit solcher Pyrrolin-2,3-dione an der C=O-Gruppe in 3-Stellung leicht nucleophile Reagentien, wie z. B. Methanol oder Anilin, zu addieren, sind bekannt⁹⁾. (Eine Zusammenfassung dieser Halbactal- bzw. Halbaminol-Bildung an Pyrrolin-2,3-dionen ist in Vorbereitung.) Im selben Sinn lassen sich die Verbindungen 7 durch kurzes Erhitzen (1 min) in wasserhaltigen Lösungsmitteln unter Hydrolyse der Anil-Gruppierung und nachfolgende Anlagerung des jeweiligen Anilins an die C=O-Gruppe in 3-Stellung des Ringes in die Halbaminale 8 überführen, deren Konstitution durch Vergleich mit auf anderem Weg synthetisierten 8⁹⁾ gesichert ist.

⁹⁾ W. Ott, Dissertation, Universität Graz 1973, S. 16ff.

Damit wird auch verständlich, daß bei Durchführung der Thermolyse von **3** in Decalin ohne strengen Wasser-Ausschluß sofort die stabilen Halbaminale **8** entstehen.

Sowohl die Bildung des Chinolin-Derivates **5** neben dem Halbacetal **6** als auch das Entstehen der 4-[α -(Arylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2,3-dione **7** bei jeweils unterschiedlichen Thermolysebedingungen liefern zusätzliche Informationen bezüglich der Richtigkeit der für die 1*H*-1,3-Diazepin-2,4,5-trione **3** vorgeschlagenen Konstitutionen, da ihre Bildung durch einfache Rekombination der nach Isocyanatabspaltung aus **3** entstandenen Fragmente erklärbar ist.

Der genaue Ablauf der Thermolysen sowie die Frage, ob im Verlauf der Synthese von **3** tatsächlich Zwischenstufen durchlaufen werden, die einer Cycloaddition unter Ringaufweitung entsprechen würden, müssen noch geklärt werden. Versuche mit ^{14}C -Markierung sind im Gang.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 421. — ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60 A (TMS als innerer Standard). — ^{13}C -NMR-Spektren: Varian HA 100 D mit Digilab Modifikation. — Massenspektren: AEI Modell MS 20. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1,3,7-Triphenyl-6-[α -(phenylimino)benzyl]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-1,3-diazepin-2,4,5-trion (**3a**): Ein Gemisch von 4.1 g (0.015 mol) 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandion (**1**) und 7.0 g (0.06 mol) Phenylisocyanat wird in einem Kolben, der mit einem Aufsatz, gefüllt mit Natronasbest und verschlossen mit einem CaCl_2 -Rohr, versehen ist, unter Zugabe katalyt. Mengen konz. Salzsäure **3** d bei 60°C belassen, bis der zunächst gelbrote Kristallbrei zu einer roten Masse erstarrt. Durch Anreiben mit wasserfreiem Äther kristallisiert ein gelbes Rohprodukt, das reichlich mit weiterem Äther ausgewaschen wird, um das restliche Isocyanat zu entfernen. Der Rückstand kann aus Eisessig gereinigt werden. Ausb. 3.5 g (43%), Schmp. $215-217^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1740, 1720, 1690 cm^{-1} (CO), kein NH, OH. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.1-7.8$ ppm (m, Aromat). — MS (70 eV): $m/e = 547$ (M^+ , 0.5%), 428 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, 6), 427 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCOH}$, 10), 399 ($-\text{CO}$, 4), 371 ($-\text{CO}$, 11), 180 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$, 100), 119 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$, 40).

$\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ (547.6) Ber. C 78.96 H 4.60 N 7.67 Gef. C 78.97 H 4.64 N 7.60

Durch Gewichtskontrolle des Natronasbest-Rohres wurden 0.82 g CO_2 (theoret. 0.56 g) gefunden.

7-Phenyl-1,3-di-*p*-tolyl-6-[α -(*p*-tolylimino)benzyl]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-1,3-diazepin-2,4,5-trion (**3b**)

a) Unter Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **3a** läßt man 5.6 g **1** mit 13.4 g *p*-Tolylisocyanat reagieren. Nach analoger Aufarbeitung resultieren 3.6 g (30%) gelbe Blättchen vom Schmp. $220-222^\circ\text{C}$, die aus Dioxan oder Eisessig umkristallisierbar sind.

IR (KBr): 1740, 1710, 1690 cm^{-1} (CO), kein NH, OH. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.1$ ppm (s, CH_3), 2.2 (s, CH_3 , halbe Intensität), 6.0–7.8 (m, Aromat). — MS (70 eV): $m/e = 456$ ($\text{M}^+ - p\text{-Tolylisocyanat}$, 31%), 455 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{NCOH}$, 28), 427 ($-\text{CO}$, 16), 399 ($-\text{CO}$, 45), 194 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7$, 100), 133 (*p*-Tolylisocyanat $^+$, 57).

$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$ (589.7) Ber. C 79.44 H 5.30 N 7.13 Gef. C 79.48 H 5.40 N 7.01

b) Man hält die Lösung von 2.8 g **1** und 4.5 g Di-*p*-tolylcarbodiimid in 15 ml DMF in einem mit Natronasbest/ CaCl_2 -Rohr verschlossenen Kolben **7** d bei 60°C . Nach dem Abkühlen setzt man solange Äther/Petroläther (1 : 2) zu, bis aus der anfänglich tiefroten klaren Lösung ein Niederschlag auszufallen beginnt. Durch längeres Rühren läßt sich eine gelbe Substanz isolieren (Ausb. 2.0 g, 34%), die sich mit der unter a) isolierten Verbindung als identisch erwies.

Durch Auswägen des Natronasbest-Rohres werden 0.11 g CO₂ gefunden.

4-Benzoyl-1,5-diphenyl-4-pyrrolin-2,3-dion (**2**): Aus dem tiefroten Ätherfiltrat eines Ansatzes von 2.6 g **1** und 4.5 g Phenylisocyanat (siehe **3a**) kann der Äther sowie das überschüssige Isocyanat i. Vak. entfernt werden. Das zurückbleibende Öl läßt sich mit wenig wasserfreiem Äther anreiben und das Rohprodukt aus Toluol reinigen. Die roten Prismen schmelzen bei 180–181°C und sind mit einem Literaturpräparat³⁾ identisch. Ausb. 0.5 g (15%).

β-Anilinochalcon-anil (**4**)⁷⁾

a) Man erhitzt 1.6 g **3a** in 60 ml Äthanol. NaOH (7.2 g NaOH, 12 ml Wasser, 24 ml Äthanol) 30 min unter Rückfluß. Die aus dem erkalteten Reaktionsgemisch ausfallenden gelben Nadeln sind aus Äthanol umkristallisierbar. Ausb. 0.7 g (63%), Schmp. 203–205°C. – Schmp., IR- und NMR-Daten stimmen mit den von Hauptmann⁷⁾ et al. beobachteten Ergebnissen überein.

MS (70 eV): $m/e = 374$ (M⁺, 100%), 297 (M⁺ – C₆H₅, 12), 180 (C₆H₅C=NC₆H₅, 15).

b) 0.3 g **3a** reagieren mit 1 ml Anilin 20 min bei 150°C, nach Abkühlen und Verdünnen mit 5 ml Äther fällt ein farbloser Niederschlag aus (0.1 g), der sich als Gemisch von *N,N'*-Diphenylharnstoff und Oxaldianilid erweist. Dies beweist ein DC-Vergleich mit den entsprechenden Reinsubstanzen (*R_F*-Werte: *N,N'*-Diphenylharnstoff 0.15, Oxaldianilid 0.85, auf Kieselgel HF₂₅₄ bei 100°C getrocknet, Laufmittel CHCl₃. Gleiche Fleckenform und Fluoreszenz im UV bei 254 bzw. 350 nm).

Durch Verdunsten des Äthers ist als 3. Komponente **4** isolier- und identifizierbar. Ausb. 0.1 g (50%).

Dibenzoylmethan: 10 min Erhitzen von 0.2 g **4** in 5 ml Äthanol unter Zusatz katalyt. Mengen konz. Salzsäure führt nach Abkühlen und Zugabe von Wasser zur Bildung von 0.1 g (85%) *Dibenzoylmethan* vom Schmp. 78°C (aus Methanol).

2,4-Diphenyl-3-chinolinglyoxylanilid (**5**): Bei trockenem Erhitzen von 1.2 g **3a** auf 220–230°C setzt sofort heftige Phenylisocyanat-Entwicklung ein, das i. Vak. abdestilliert werden kann (Ausb. 250 mg, theoret. Menge 261 mg, bezogen auf 1 mol Isocyanat pro mol **3a**). Die erkaltete Schmelze reibt man mit Äther/Methanol an. Das dabei kristallisierende Rohprodukt wird zunächst mit Äthanol ausgekocht, der in Äthanol unlösliche Rückstand aus Eisessig zweimal umkristallisiert. Das reine **5** fällt in einer Ausb. von 0.1 g (11%) an. Schmp. 240–242°C.

IR (KBr): 3350 (NH), 1680 cm⁻¹ (CO). – ¹³C-NMR (DMSO): δ = 180, 172 ppm (CO). – MS (70 eV): $m/e = 428$ (M⁺, 10%), 308 (M⁺ – C₆H₅NHCO, 90), 280 (M⁺ – C₆H₅NHCOCO, 100).

C₂₉H₂₀N₂O₂ (428.5) Ber. C 81.30 H 4.67 N 6.54 Gef. C 80.98 H 4.76 N 6.72

3-Hydroxy-3-methoxy-1,5-diphenyl-4-[α-(phenylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2-on (**6**)

a) Das bei der Synthese von **5** verbleibende Äthanol-Filtrat wird auf wenige ml eingeeengt und der präparativen DC unterworfen (Kieselgel HF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Laufmittel CHCl₃, *R_F* 0.8). Die hellgelbe 2 cm breite Zone eluiert man mit CHCl₃ und kristallisiert den nach Vertreiben des Chloroforms verbleibenden Rückstand aus Methanol/Wasser um. Ausb. 0.2 g (20%). Schmp. 169–171°C (Zers.).

IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (CO). – IR (CCl₄): 3600 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.4 ppm (s, CH₃), 6.8–7.2 (m, Aromat). – MS (70 eV): $m/e = 460$ (M⁺, 13%), 428 (M⁺ – CH₃OH, 80), 427 (M⁺ – CH₃OH₂, 86), 399 (– CO, 53), 371 (– CO, 60), 180 (C₆H₅–C=NC₆H₅, 100).

C₃₀H₂₄N₂O₃ (460.5) Ber. C 78.24 H 5.36 N 6.01 Gef. C 78.19 H 5.21 N 6.08

b) Man erwärmt 0.3 g **7a** in 2 ml Methanol kurz auf 60°C und fällt aus der erkalteten Lösung durch Zusatz von Wasser den hellgelben Niederschlag aus, der aus Methanol/Wasser umkristallisierbar ist. Ausb. 0.2 g (60%), Schmp. 170–172°C.

Die unter a) und b) isolierten Substanzen sind identisch.

1,5-Diphenyl-4-[α -(phenylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2,3-dion (7a): 0.5 g **3a** werden in 1 ml frisch dest. und getrocknetem Decalin unter N_2 -Atmosphäre 15 min zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung fallen beim Abkühlen 0.35 g (90%) einer roten Verbindung aus, die im N_2 -Strom abgesaugt und mit Petroläther ausgewaschen wird (Umkristallisationsversuche führten zu sofortiger Zersetzung). Nach Trocknen über Paraffin/ $CaCl_2$ liegt der Schmp. bei 150–152°C. IR (KBr): 1760, 1710 cm^{-1} (CO), kein NH, OH.

$C_{29}H_{20}N_2O_2$ (428.5) Ber. N 6.54 Gef. N 6.37

5-Phenyl-1-p-tolyl-4-[α -(p-tolylimino)benzyl]-4-pyrrolin-2,3-dion (7b): In gleicher Weise wie bei **7a** erhitzt man 0.5 g **3b** in 2 ml Decalin 15 min unter Rückfluß. Aus der dunkelroten Lösung kristallisieren 0.35 g (92%) **7b**, umfällbar aus Toluol/Petroläther. Schmp. 175–178°C.

IR (KBr): 1755, 1705 cm^{-1} (CO).

$C_{31}H_{24}N_2O_2$ (456.6) Ber. C 80.55 H 5.38 N 6.48 Gef. C 81.09 H 5.55 N 6.47

4-Benzoyl-3-hydroxy-1,5-diphenyl-3-phenylamino-4-pyrrolin-2-on (8a)

a) 0.3 g **7a** werden 30 min bei 150°C geschmolzen, das erkaltete Reaktionsgemisch mit Äther angerieben, wobei über Nacht ein gelber Niederschlag entsteht. Ausb. 0.18 g (60%), Schmp. 215–217°C (aus Dioxan). Ein Vergleich mit der auf unabhängigem Weg synthetisierten Verbindung⁹⁾ zeigt ihre Identität.

b) Erhitzt man 0.5 g **3a** in 7 ml techn. Decalin 15 min zum Sieden, so kann das nach dem Erkalten der Reaktionslösung ausfallende Rohprodukt aus Dioxan/Wasser gereinigt werden. Dabei sind 0.2 g (50%) gelbe Nadeln isolierbar, die mit der unter a) erhaltenen Substanz identisch sind.

4-Benzoyl-3-hydroxy-5-phenyl-1-p-tolyl-3-p-tolylamino-4-pyrrolin-2-on (8b): Man hält eine Suspension von 0.3 g **7b** in 3 ml Wasser/Dioxan (10:1) 2 min bei 100°C, wobei sich die Suspension gelb verfärbt. Das Rohprodukt ist aus DMF/ H_2O umkristallisierbar. Ausb. 0.25 g (80%), Schmp. 203–205°C.

8b ist mit einer bereits früher⁹⁾ beschriebenen Verbindung identisch.

[519/75]