

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XIV¹⁾

Über die katalysierte Reaktion von Aldehyden mit Mannich-Basen

Hermann Stetter*, Paul Heinz Schmitz und Manfred Schreckenberger

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 19. August 1976

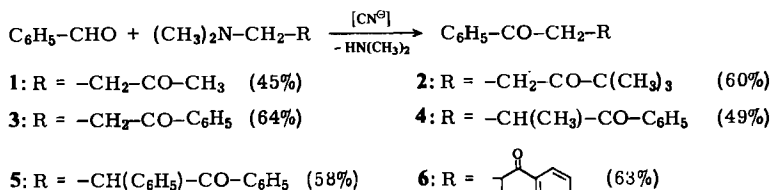
Alkalicyanid- und thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an Mannich-Basen von gesättigten und ungesättigten Ketonen führen zu 1,4-Diketonen (1–6, 9–22).

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XIV¹⁾

The Catalysed Reaction of Aldehydes with Mannich Bases

Alkali cyanide- and thiazolium salt-catalysed addition of aldehydes to Mannich bases of saturated and unsaturated ketones leads to the formation of 1,4-diketones (1–6, 9–22).

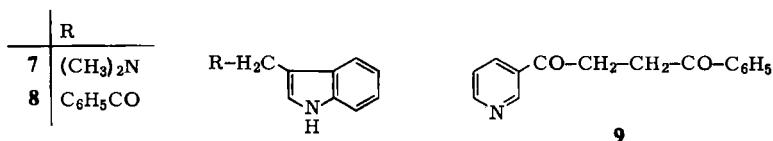
Bei der Herstellung von 1,4-Diketonen durch katalysierte Addition von Aldehyden an α,β -ungesättigte Ketone lassen sich die ungesättigten Ketone auch durch Mannich-Basen ersetzen²⁾. Aromatische und heterocyclische Aldehyde geben bei der cyanid-katalysierten Reaktion mit Mannich-Basen die entsprechenden 1,4-Diketone, wenn man in Dimethylformamid bei 35–100°C und mit 0.1–1 Moläquiv. Natriumcyanid als Katalysator arbeitet. Mit Benzaldehyd wurden 1–6 erhalten.



Auch das Alkaloid Gramin (7), das in der Mannich-Reaktion aus Indol, Formaldehyd und Dimethylamin leicht zugänglich ist, gibt mit Benzaldehyd unter Cyanid-Katalyse 3-Phenacylindol (8) in 52proz. Ausbeute.

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, H. Landscheidt und W. Schlenker, Chem. Ber. 110, 1007 (1977).

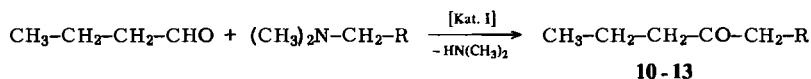
²⁾ H. Stetter und M. Schreckenberger, Angew. Chem. 85, 89 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 81 (1973).



Ein Beispiel für die Reaktion heterocyclischer Aldehyde ist die Umsetzung von 3-Pyridin-carbaldehyd mit β -Dimethylaminopropiophenon zu 1-Phenyl-4-(3-pyridyl)-1,4-butanon (**9**) (35%)³⁾.

Bei der Katalyse mit Thiazoliumsalsen können sowohl aliphatische als auch aromatische und heterocyclische Aldehyde mit Mannich-Basen zu den entsprechenden 1,4-Diketonen reagieren.


Als Katalysator wurde 0.1 Moläquivalent 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid (Katalysator I) oder 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-bromid (Katalysator II) verwendet^{4, 5)}. Es wurde im aprotischen Dimethylformamid bei Temperaturen von 80–90°C gearbeitet. Mit n-Butanal wurden **10–13** dargestellt.



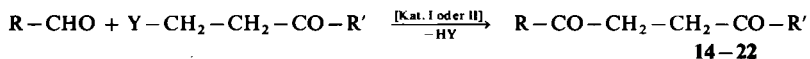
10: R = $-\text{CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ (69%)

11: R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ (35%)

12: R = $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ (47%)

13: R =  (72%)

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Mannich-Basen ungesättigter Ketone, die unter Thiazoliumsals-Katalyse zu ungesättigten 1,4-Diketonen des gleichen Typs führt, wie sie bei der Addition von α, β -ungesättigten Aldehyden erhalten werden. Allerdings mußten in einigen Fällen anstelle der Mannich-Basen deren quartäre Salze eingesetzt werden. Als Beispiele wurden **14–22** dargestellt.



	R	Y	R'	% Ausb.
14	CH ₃	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	23
15	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	53
16	(CH ₃) ₂ C=CH-	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	16
17	C ₆ H ₅	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	55
18	2-Thienyl	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	45
19	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$	41
20	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1-Cyclopenten-1-yl	48
21	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1-Cyclohexen-1-yl	61
22	C ₆ H ₅	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1-Cyclohexen-1-yl	25

³⁾ H. Stetter und M. Schreckenberger, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1461.

⁴⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* 1975, 379.

⁵⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* 109, 2890 (1976).

Experimenteller Teil

Dimethylformamid (DMF) wurde über Molsieb 4 Å getrocknet. Als Katalysator kamen Natriumcyanid (zur Analyse) der Firma Merck und das mit Benzylchlorid⁴⁾ (oder Bromethan⁵⁾) quartärisierte 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methylthiazol zur Anwendung.

Alle Acylierungsreaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Mannich-Basen wurden frisch destilliert eingesetzt.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph Modell III G. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelz-, Siedepunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Cyanid-katalysierte Reaktionen

Allgemeine Darstellung: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr (KOH) und Tropftrichter mit Druckausgleich und Stickstoffeinlaß werden die in Tab. 1 angegebenen Mengen NaCN und 50 ml absol. DMF vorgelegt. Bei einer Badtemp. von 35°C werden die entsprechenden Mengen Benzaldehyd in 50 ml absol. DMF innerhalb 1.5 h zugetropft und noch weitere 0.5 h gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung werden die angeführten Mengen Mannich-Base in 50 ml absol. DMF während 2 h bei Reaktionstemp. von 35–100°C zugetropft. Es wird noch 1 h bei diesen Temp. gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Kolbeninhalt in 500 ml Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert, um mögliche unumgesetzte Mannich-Base als wasserlösliches Hydrochlorid abzutrennen. Danach wird viermal mit 100-ml-Portionen CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit verd. NaHCO₃-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Extraktionsmittels wird der meist ölige Rückstand i. Vak. destilliert.

Tab. 1. Darstellung von 1–6 und 8, 9 aus Benzaldehyd und Mannich-Base (NaCN-Katalyse)

Benzaldehyd mmol	Mannich-Base mmol	NaCN mmol	Temp. °C	Produkt	Ausb. %
200	4-Dimethylamino-2-butanon 150	100	40	1-Phenyl-1,4-pentandion (1)	45
200	5-Dimethylamino-2,2-dimethyl-3-pentanon 150	100	70	5,5-Dimethyl-1-phenyl-1,4-hexandion (2)	60
200	β-(Dimethylamino)propiophenon 200	20	35	1,4-Diphenyl-1,4-butandion (3) ^{a)}	64
200	β-Dimethylamino-α-methylpropiophenon 200	100	100	2-Methyl-1,4-diphenyl-1,4-butandion (4)	49
100	β-Dimethylamino-α-phenylpropiophenon 100	50	40	1,2,4-Triphenyl-1,4-butandion (5)	58
62	2-(Dimethylaminomethyl)-1-tetralon 62	30	40	2-Phenacyl-1-tetralon (6)	63
294	Gramin (7) 147	147	70	3-Phenacylindol (8)	52
3-Pyridin-carbaldehyd 50	β-(Dimethylamino)propiophenon 38	50	35	1-Phenyl-4-(3-pyridyl)-1,4-butandion (9) ^{b)}	35

^{a)} Das Produkt wurde direkt aus Petrolether umkristallisiert.

^{b)} Das Produkt wurde direkt aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

Thiazoliumsalz-katalysierte Reaktionen

Allgemeine Darstellung 1: In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr (KOH) und Tropftrichter mit Druckausgleich und Stickstoffeinlaß werden 0.2 mol Mannich-Base, 0.04 mol 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-bromid (= Katalysator

II) und 200 ml absol. DMF vorgelegt. Dann werden bei 80–90°C 0.16 mol Triethylamin zugegeben und anschließend 0.4 mol n-Butanal während 1.5 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wird noch 2 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand in 500 ml Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert und viermal mit 100-ml-Portionen Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit verd. NaHCO₃-Lösung neutral gestellt, nochmals mit Wasser gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Extraktionsmittel wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Allgemeine Darstellung 2: In einem Kolben wie vorstehend mit Intensivkühler werden die in Tab. 2 angegebenen Mengen der Mannich-Base bzw. des quartären Salzes und des Katalysators I [3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid] oder II (s. oben), 100 ml DMF und 100 g Triethylamin vorgelegt. Bei 80–90°C werden die aufgeführten Mengen Aldehyd während 1 h zugetropft. Danach wird noch 4 h gerührt, der Kolbeninhalt abgekühlt, die angefallenen Ammoniumsalze abfiltriert und diese mehrmals mit Ether nachgewaschen. Das Filtrat wird wie unter Darstellung 1 beschrieben weiter aufgearbeitet.

Tab. 2. Darstellung von 10–22 aus Aldehyd, Mannich-Base und Katalysator I bzw. II (= Kat. I bzw. II)

Aldehyd mmol	Mannich-Base mmol	Kat. mmol	Darst.	Produkt	Ausb. %
n-Butanal 400	β-(Dimethylamino)propio- phenon 200	I 40	1	1-Phenyl-1,4-heptan- dion (10)	69
n-Butanal 400	β-Dimethylamino-α-methyl- propiofenon 200	I 40	1	2-Methyl-1-phenyl-1,4- heptandion (11)	35
n-Butanal 400	β-Dimethylamino-α-phenyl- propiofenon 200	I 40	1	1,2-Diphenyl-1,4- heptandion (12)	47
n-Butanal 400	2-(Dimethylaminomethyl)- 1-tetralon 200	I 40	1	2-(2-Oxopentyl)-1- tetralon (13)	72
Acetaldehyd 1350	Trimethyl(5-methyl-3- oxo-4-hexenyl)ammo- nium-iodid 225	I 22.5	2	7-Methyl-6-octen- 2,5-dion (14)	23
n-Butanal 400	1-Dimethylamino-5-methyl- 4-hexen-3-on 200	I 40	1	2-Methyl-2-decen- 4,7-dion (15)	53
3,3-Dimethyl- acrolein 230	Trimethyl(5-methyl-3-oxo- 4-hexenyl)ammonium- iodid 150	I 23	2	2,9-Dimethyl-2,8-deca- dien-4,7-dion (16)	16
Benzaldehyd 320	Trimethyl(5-methyl-3-oxo- 4-hexenyl)ammonium- iodid 320	II 32	2	6-Methyl-1-phenyl-5- hepten-1,4-dion (17)	55
2-Thiophen- carbaldehyd 225	Trimethyl(5-methyl-3-oxo- 4-hexenyl)ammonium- iodid 225	I 25	2	6-Methyl-1-(2-thienyl)- 5-hepten-1,4-dion (18)	45
n-Butanal 400	1-Dimethylamino-4-methyl- 4-hexen-3-on 200	I 40	1	3-Methyl-2-decen- 4,7-dion (19)	41
n-Butanal 400	3-Dimethylamino-1-(1- cyclopenten-1-yl)-1-pro- panon 200	I 40	1	1-(1-Cyclopenten- 1-yl)-1,4-heptan- dion (20)	48
n-Butanal 400	3-Dimethylamino-1-(1- cyclohexen-1-yl)-1-pro- panon 200	I 40	1	1-(1-Cyclohexen-1-yl)- 1,4-heptandion (21)	61
Benzaldehyd 200	3-Dimethylamino-1-(1- cyclohexen-1-yl)-1-pro- panon 200	II 20	1	1-(1-Cyclohexen-1-yl)- 4-phenyl-1,4-butan- dion (22) ^{a)}	25

^{a)} Das Produkt wurde direkt aus Ethanol umkristallisiert.

Tab. 3. Spektroskopische und Verbrennungsanalysen von 1–6 und 8–22 sowie von einigen Derivaten (Der.)^{a)}

Summenformel (Mol.-Masse)	C, H-Analyse C H N	IR-Spektrum (Solvens) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (Auszug) (Solvens) δ ppm	Schmp. °C Sdp. °C/Torr	Lit.	Schmp. °C Sdp. °C/Torr
1 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (176.2)	Ber. 74.97 6.86 Gef. 74.62 6.89	(CHCl ₃) 1675 und 1705 (CO)	(CDCl ₃) 2.23 (s, CH ₃) 2.70–3.40 (m, CH ₂)	28–29 93–94/0.1	6)	28–29 158/12
2 C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3)	Ber. 77.03 8.31 Gef. 76.83 8.36	(kapillar) 1680 (CO)	(CCl ₄) 1.17 (s, CH ₃), 2.65–3.28 (m, CH ₂), 7.23–7.53 und 7.77–8.03 (m, arom. H)	110–113/0.4 144–146	7)	144–145
3 C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (238.3)	Ber. 80.64 5.92 Gef. 80.51 6.00	(KBr) 1666 (CO)	(CDCl ₃) 3.4 (s, CH ₂), 7.2–8.11 (m, arom. H)	102–104	8)	104–105
4 C ₁₇ H ₁₆ O ₂ (253.3)	Ber. 80.92 6.39 Gef. 80.81 6.53	(KBr) 1597 und 1615 (CO)	(CDCl ₃) 1.25 (d, J = 7 Hz, CH ₃), 7.29 bis 8.23 (m, arom. H), ABX-System (CHCH ₂): δ _A = 3.03 (J _{AB} = 18 Hz), δ _B = 3.78 (J _{AX} = 5 Hz), δ _X = 4.17 (J _{BX} = 8 Hz)	127 200–215/0.3	9)	126
5 C ₂₂ H ₁₈ O ₂ (314.4)	Ber. 84.05 5.77 Gef. 83.85 5.74	(KBr) 1666 (CO)	(CDCl ₃) 7.1–8.13 (m, arom. H), ABX- System (CHCH ₂): δ _A = 3.23 (J _{AB} = 18 Hz), δ _B = 4.20 (J _{AX} = 4 Hz), δ _X = 5.32 (J _{BX} = 10 Hz)	89–90 160–170/0.01	10)	90.5–91.5
6 C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3)	Ber. 81.79 6.10 Gef. 81.75 6.16	(KBr) 1616 (CO)	(CCl ₄) 1.67–4.02 (m, CH ₂), 7.06–8.11 (m, arom. H)	123–125 190–200/0.2		100
8 C ₁₆ H ₁₄ NO (235.3)	Ber. 81.68 5.57 5.95 Gef. 81.85 5.62 6.2	(KBr) 1669 (CO) 3333 (NH)	(CDCl ₃) 4.40 (s, CH ₂), 6.96–8.23 (m, arom. H)	125/0.5		125/0.5
9 C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239.3)	Ber. 75.23 5.48 5.85 Gef. 75.08 5.63 5.85	(KBr) 1670 (CO)	(CDCl ₃) 3.47 (s, CH ₂)	99/0.2		99/0.2
10 C ₁₃ H ₁₆ O ₂ (204.3)	Ber. 76.44 7.90 Gef. 76.17 8.00	(kapillar) 1677 und 1703 (CO)	(CCl ₄) 0.68–1.13 (m, CH ₃), 1.18–3.24 (m, CH ₂), 7.01–7.35 und 7.66–7.93 (m, arom. H)			
11 C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3)	Ber. 77.03 8.31 Gef. 76.42 8.32	(kapillar) 1672 und 1715 (CO)	(CCl ₄) 1.08 (d, CH ₃ , J = 7 Hz), 0.6–2.39 und 3.06–4.08 (m, CH und CH ₂), 6.87–7.36 und 7.52–7.84 (m, arom. H)			

6) J. H. Heiberger, Liebig's Ann. Chem. **522**, 269 (1936).7) S. Kapf und C. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 3056 (1888).8) W. M. Lauer und M. H. Spielmann, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4923, 4927 (1933).9) A. Smith, J. Chem. Soc. **57**, 646 (1890).10) H. Dannenberg und S. Läufer, Chem. Ber. **87**, 733 (1954).

Tab. 3 (Fortsetzung)

Summenformel (Mol.-Masse)	C,H-Analyse			IR-Spektrum (Solvens) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Auszug) (Solvens) δ ppm	Schmp. °C Sdp. °C/Torr	Lit.	Schmp. °C Sdp. °C/Torr
	C	H	N					
12 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (280.3)	Ber. 81.39 Gef. 81.52	7.19 7.00		(kapillar) 1672 und 1712 (CO)	(CCl_4) 0.6–1.0 (m, CH_3), 1.0–2.63 (m, CH_2), 4.36–4.73 (m, CH), 6.76–7.28 und 7.56–7.88 (m, arom. H)	148/0.2		
13 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 78.23 Gef. 78.08	7.88 7.81		(kapillar) 1675 und 1718 (CO)	(CCl_4) 0.7–3.22 (m, CH_2 und CH_3), 6.93–7.42 und 7.73–8.0 (m, arom. H)	134/0.2		
14 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2)	Ber. 70.09 Gef. 69.63	9.15 9.08		(kapillar) 1681 und 1712 (CO), 1618 (C=C)	(CCl_4) 1.8 und 2.02 (d, CH_3 , $J = 1.5$ Hz), 2.02 (s, CH_3), 2.53 (s, CH_2), 5.83–5.98 (m, C=CH)	87–89/2.3		
15 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.2)	Ber. 72.49 Gef. 71.42	9.96 9.73		(kapillar) 1680 und 1712 (CO), 1612 (C=C)	(CCl_4) 0.68–1.05 (m, CH_3), 1.82 und 2.03 (s, CH_3), 2.55 (s, CH_2), 1.05–2.58 (m, CH_2), 5.85–6.00 (m, C=CH)	95/0.1		
16 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (194.3)	Ber. 74.19 Gef. 74.21	9.34 9.30		(kapillar) 1677 (CO) 1613 (C=C)	(CDCl_3) 1.81 und 2.06 (d, CH_3 , $J = 1$ Hz), 2.63 (s, CH_3), 5.86–6.02 (m, C=CH)	95/0.3		
17 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.3)	Ber. 77.75 Gef. 77.68	7.46 7.52		(CHCl_3) 1675 (CO) 1615 (C=C)	(CCl_4) 1.88 und 2.09 (s, CH_3), 2.56–3.35 (m, CH_2), 5.93–6.14 (m, C=CH), 7.16–7.46 und 7.72–8.02 (m, arom. H)	48–50 131–133/0.4		
18 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (222.3)	Ber. 64.83 Gef. 65.07	6.34 6.36		(CCl_4) 1661 (CO) 1615 (C=C)	(CCl_4) 1.83 und 2.04 (s, CH_3), 2.53–3.16 (m, CH_2), 5.86–6.03 (m, C=CH), 6.76–6.98 und 7.23–7.58 (m, Thiophen-H)	61–63 147–149/0.4		
19 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.2)	Ber. 72.49 Gef. 72.62	9.96 10.35		(kapillar) 1709 (CO), 1658 (C=C)	(CCl_4) 0.72–1.13 (m, CH_3), 1.24–2.93 (m, CH_2 , CH_3), 6.30–6.76 (m, C=CH)	87/0.5		
20 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3)	Ber. 74.19 Gef. 74.15	9.34 9.50		(kapillar) 1658 und 1703 (CO), 1607 (C=C)	(CCl_4) 0.72–1.08 (m, CH_3), 1.17–2.93 (m, CH_2), 6.40–6.66 (m, C=CH)	100/0.4		
21 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.88	9.68 9.70		(kapillar) 1703 (CO), 1655 (C=C)	(CCl_4) 0.72–1.12 (m, CH_3), 1.20–3.03 (m, CH_2), 6.70–7.00 (m, C=CH)	110/0.4		
22 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3)	Ber. 79.31 Gef. 79.30	7.49 7.53		(KBr) 1652 (CO und C=C)	(CCl_4) 1.47–1.85 (m, CH_2), 2.02–2.47 (m, CH_2), 2.80–3.37 (m, CH_2), 6.78–7.05 (m, C=CH), 7.28–7.57 und 7.80–8.10 (m, arom. H)	71–73		

Tab. 3 (Fortsetzung)

Summenformel (Mol.-Masse)	C,H-Analyse			IR-Spektrum (Solvens) cm^{-1}	¹ H-NMR-Spektrum (Auszug) (Solvens) δ ppm	Schmp. °C Sdp. °C/Torr	Lit.	Schmp. °C Sdp. °C/Torr
	C	H	N					
Der. ^{b)} C ₁₇ H ₁₂ N (233.3)	Ber. 87.51 Gef. 87.59	6.48 6.51	6.00 5.98		(CDCl ₃) 2.06 (s, CH ₃), 6.04 (d, J = 4 Hz, Pyrrol-H), 6.30 (d, J = 4 Hz, Pyrrol-H)	83	⁶⁾	83
Der. C ₂₀ H ₂₁ N (275.4)	Ber. 87.22 Gef. 87.30	7.69 7.81	5.0 5.2		(CCl ₄) 1.15 (s, CH ₃), 6.02 (q, J _{AB} = 3.8 Hz, Pyrrol-H), 6.9 und 7.2 (s, arom. H)	130–131		
Der. C ₂₂ H ₁₇ N (295.4)	Ber. 89.46 Gef. 89.33	5.80 5.74	4.74 4.70		(CDCl ₃) 6.49 (s, Pyrrol-H), 7.00–7.34 (m, arom. H)	231	¹¹⁾	231
Der. C ₁₇ H ₁₄ O (234.3)	Ber. 87.15 Gef. 86.97	6.02 6.04			(CCl ₄) 2.32 (s, CH ₃), 6.47 (s, Furan-H), 7.07–7.76 (m, arom. H)	58–59	⁸⁾	57–58
Der. C ₂₈ H ₂₁ N (371.5)	Ber. 90.53 Gef. 90.42	5.70 5.83	3.77 3.78		(CDCl ₃) 6.7 (s, Pyrrol-H), 6.92–7.36 (m, arom. H)	199–201	⁹⁾	196–197
Der. C ₁₉ H ₁₉ N (261.3)	Ber. 87.31 Gef. 87.69	7.33 7.23	5.36 5.39		(CCl ₄) 0.66–0.98 (m, CH ₃), 1.17–1.73 (m, CH ₂), 2.22–2.57 (m, CH ₂), 6.03 (q, J _{AB} = 3.6 Hz, Pyrrol-H), 6.93–7.35 (m, arom. H)	70		
Der. C ₂₀ H ₁₉ N (273.3)	Ber. 87.87 Gef. 87.96	7.00 7.02	5.12 5.17		(CDCl ₃) 1.75 und 1.93 (s, CH ₃), 5.46–5.65 (m, C=CH), 6.23 (q, J = 6 Hz, Pyrrol-H), 6.81–7.23 (m, arom. H)	140–142 113/0.05		
Der. C ₁₈ H ₁₇ NS (279.4)	Ber. 77.38 Gef. 77.59	6.13 6.12	5.01 5.00		(CDCl ₃) 1.73 und 1.90 (s, CH ₃), 5.46–5.63 (m, C=CH), 6.09–7.32 (m, arom. H)	101–102		

^{a)} Die N-Phenylpyrrole wurden nach der Paal-Knorr-Synthese dargestellt⁵⁾.

^{b)} Der. (1) = 2-Methyl-1,5-diphenylpyrrol, Der. (2) = 2-*tert*-Butyl-1,5-diphenylpyrrol, Der. (3) = 1,2,5-Triphenylpyrrol, Der. (4) = 3-Methyl-2,5-diphenylfuran⁶⁾, Der. (5) = 1,2,3,5-Tetraphenylpyrrol, Der. (10) = 1,2-Diphenyl-5-propylpyrrol, Der. (17) = 2-(2-Methyl-1-propenyl)-1,5-diphenylpyrrol, Der. (18) = 2-(2-Methyl-1-propenyl)-1-phenyl-5-(2-thienyl)pyrrol.

¹¹⁾ J. Baumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1491 (1887).

[374/76]