

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Einwirkung von Nitrosoarylen auf Cyclone Darstellung von Pentaphenylpyrrol

[Heteropolare XXXVI¹), Hocharylierte XII]

Von W. Dilthey, G. Hurtig und H. Passing

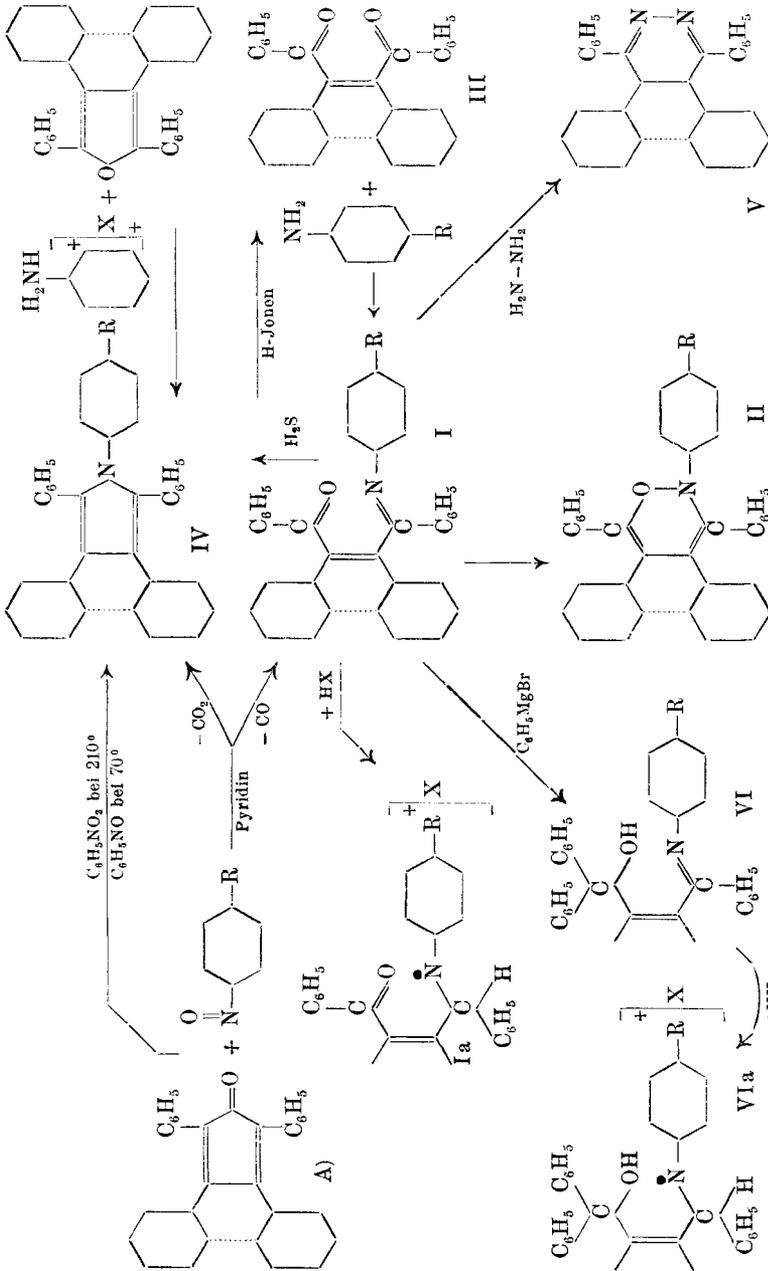
(Eingegangen am 25. April 1940)

Die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phencyclon A hatte als ersten faßbaren Körper das gelbe Dimethylaminophenylimin des Dibenzoylphenanthrens I ($R=N(CH_3)_2$) ergeben²). Dieses lagerte sich mit H-Ionen in ein Isoxazin II um, das weiter zu Dibenzoylphenanthren III und Nitrodimethylanilin oxydiert werden konnte, mit Fettsäuren jedoch in dasselbe Isoxazin II, Dibenzoylphenanthren III und p-Aminodimethylanilin zerfiel. Das bei der Reaktion entweichende Gas war CO. Andererseits war beobachtet worden, daß Phencyclon und Tetracyclon beim Kochen in Nitrobenzol unter CO₂-Entwicklung Stoffe ergeben, deren Eigenschaften und Analysen auf phenylierte Pyrrole schließen ließen. Die Aufklärung dieser Umsetzungen bringt die vorliegende Arbeit, in deren Bereich auch die Einwirkung von Nitrosobenzol auf die beiden Cyclone gezogen wurde.

Zunächst sei bemerkt, daß die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Tetracyclon A unter CO-Entwicklung ganz analog derjenigen mit Phencyclon verläuft mit dem Unterschied, daß man entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit des Tetracyclons erhitzen muß, dann aber das der Formel I entsprechende Ketimin nicht mehr faßt, sondern sofort das stabilere nicht mit Grignardlösungen reagierende Isoxazin II erhält. Dies geht auch aus der Farblosigkeit der Salze hervor, die nur im

¹) XXXV. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 153 35 (1939).

²) XI. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 153, 35 (1939).



Die punktierte Linie gilt für die Körper mit Biphenylbindung, die aus Phenylcyclo erhalten werden

Verhältnis von 1 Isoxazin:1 Säure erhalten werden und das H-Ion an der Dimethylaminogruppe tragen. Oxydationsversuche hätten hier zum cis-Dibenzoylstilben führen müssen, das aber, da selbst leicht oxydabel, nicht gefaßt wurde. Bei dem Versuch, Körper II ($R=N(CH_3)_2$) aus cis-Dibenzoylstilben mit p-Aminodimethylanilin aufzubauen, wurde dieser (nicht ganz rein) erhalten, daneben aber ein schwer löslicher Stoff, der wahrscheinlich N-Dimethyl-amino-phenyl-tetraphenylpyrrol IV $R=N(NH_3)_2$ ist.

Nitrosobenzol wirkt ebenfalls sehr leicht auf Phencyclon ein und zwar auch ohne Lösungsmittel bei 70°. Auffällig ist die katalytisch beschleunigende Wirkung, die in Pyridin als Lösungsmittel eintritt. Die stark exotherme Reaktion verläuft unter lebhafter Gasentwicklung, das Gasgemisch enthält CO_2 und CO im Verhältnis von 1:2,5. In demselben Verhältnis gewinnt man auch 2 Reaktionsprodukte und zwar 1,2,5-Triphenyl-3,4-biphenyl-pyrrol (IV, $R=H$) vom Schmp. 351° und 9,10-Dibenzoylphenanthren - monophenylimin (I, $R=H$) vom Schmp. 217—218°. Letzteres ist recht leicht zum 9,10-Dibenzoylphenanthren III verseifbar, mit Hydrazinhydrat geht es in das Pyridazin V über und mit H_2S in das oben genannte Pyrrol (IV, $R=H$). Seine CO-Gruppe wird durch Phenylmagnesiumbromid nachgewiesen (Formel VI).

Die Salze der beiden Stoffe wurden ihrer Farbe wegen als Azeniums Salze aufgefaßt (Ia, VIa)¹.

Tetracyclon ist weniger reaktionsfähig als Phencyclon, dementsprechend verläuft die Einwirkung von Nitrosobenzol nicht in der Kälte, sondern es bedarf auch in Pyridinlösung der Zufuhr von Wärme. Auch hier wird Gas frei, das aus 1 Teil CO_2 und 2 Teilen CO besteht. Dementsprechend ist das feste Reaktionsprodukt ein Gemisch, aus dem durch Eisessig ein schwer löslicher Stoff abgetrennt werden kann, Schmp. 283° (unkorr.), der sich als das bisher unbekannte Pentaphenylpyrrol (IV, $R=H$) erwies. Dies wird bewiesen durch seine Synthese aus Tetraphenylfuran VII und Anilinhydrochlorid mit Al_2O_3 als Katalysator²), die zwar ein recht unreines Produkt liefert, das aber durch Umlösen aus Pyridin unter großen Verlusten

¹) Vgl. W. Dilthey u. H. Passing, Heteropolare, XXXV, a. a. O.

²) J. K. Jurjew, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 440 (1936).

gereinigt werden kann. Auf die Reindarstellung des zweiten Körpers wurde verzichtet. Da er keine Salze liefert, dürfte er nicht dem zu erwartenden Monophenylimin des cis-Dibenzoylstilbens, sondern eher dem isomeren Isoxazin entsprechen.

Schon länger ist uns bekannt, daß die Cyclone mit Nitrobenzol in der Hitze auch dann reagieren, wenn die Luft ferngehalten wird. Besonders leicht wird hierbei wieder Phenacyclon entfärbt, und zwar ebenfalls unter Entwicklung eines Gasgemisches, das aber erheblich mehr CO_2 enthält als bei der Reaktion mit Nitrosobenzol. Dementsprechend erhält man auch eine sehr viel größere Ausbeute (50—70%) an Pyrrol (IV, R=H) vom Schmp. 351°. Tetracyclon reagiert mit siedendem Nitrobenzol ebenfalls aber langsamer unter CO_2 -Entwicklung. Da Verharzungen eintreten, ist die Ausbeute an Pentaphenylpyrrol geringer, sie erreicht aber doch 20% des Ketons und bildet bis jetzt die beste Methode zur Beschaffung dieses Pyrrols. Pentaphenylpyrrol ist eine sehr beständige und reaktionsträge Verbindung, die keinerlei Salzbildung mehr zuläßt.

Der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst, danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

Versuchsergebnisse

2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,4,5,6-tetraphenylisoxazin II, R=N(CH₃)₂

3,8 g Tetracyclon und 2,0 g p-Nitrosodimethylanilin werden in 20 ccm reinem Pyridin 6 Stunden rückfließend erhitzt. Man versetzt die Lösung mit 40 ccm Methanol, dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und erhält nach Stehen über Nacht 4,1—4,2 g eines gelblichen Rohproduktes. Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, Benzol, Aceton, Dioxan. Aus Benzol-Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 212—213°. Die Substanz nimmt bei Liegen am Licht allmählich eine gelbe Farbe an. Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 ist gelb, nach einigem Stehen tritt grüne Fluoreszenz auf. Die Lösungen in Eisessig und Ameisensäure sind farblos; verändern sich nicht beim Erhitzen.

5,042 mg Subst.: 15,770 mg CO₂, 2,740 mg H₂O. — 148,6 mg Subst.: 7,09 ccm N (19°, 752 mm)¹⁾. — 13,1 mg Subst. in 120,2 mg Campher: D = 8,8°.

C ₃₆ H ₃₀ ON ₂	Ber. C 85,33	H 5,97	N 5,41	M 506
	Gef. „ 85,30	„ 6,08	„ 5,47	„ 494

Die Untersuchung des bei der Synthese entweichenden Gases ergibt CO. Man führt zu einer quantitativen Bestimmung die Kondensation in CO₂-Atmosphäre durch und fängt das Gas über 50%-iger KOH auf. Es brennt mit blauer Flamme und wird von ammoniakalischer CuCl-Lösung quantitativ absorbiert.

0,70 g Tetracyclon: 36,9 ccm CO (28°, 760 mm).

Ber. CO 0,0018 Mol, Gef. CO 0,0015 Mol = 83%

entsprechend den Ausbeuten von 81—83% an Kondensationsprodukt.

Perchlorat: Die aus Benzol-äther mit wasserfreier Überchlorsäure ausfallenden farblosen Krystalle schmelzen bei 239—240° u. Zers.

34,9 mg Subst.: 1,50 ccm N (24°, 760 mm). — 179,3 mg Subst.: 2,85 ccm 0,1 n-AgNO₃.

C₃₆H₃₀ON₂·HClO₄ Ber. Cl 5,84 N 4,62 Gef. Cl 5,64 N 4,83²⁾

Pikrat: Die schwach gelben Krystalle schmelzen bei 167—169° u. Zers.

38,7 mg Subst.: 3,26 ccm N (23°, 760 mm).

C₃₆H₃₀ON₂·C₆H₂(NO₂)₃OH Ber. N 9,57 Gef. N 9,61²⁾

Kondensation von cis-Dibenzoylstilben und p-Aminodimethylanilinchlorhydrat

1,9 g cis-Dibenzoylstilben³⁾ und 0,9 g salzsaures p-Aminodimethylanilin werden in Stickstoffatmosphäre mit 15 ccm Pyridin übergossen. Man erhitzt 1 Stunde rückfließend. Die ursprünglich farblose Lösung dunkelt schnell bis nach tiefblau-grün. Man fügt 60 ccm Methanol hinzu, dann Wasser bis zur beginnenden Trübung und erhält so 2,2—2,5 g einer gelblichen Substanz.

Man löst in möglichst wenig Dioxan (15—20 ccm) und versetzt mit dem 3—4-fachen Volumen Methanol. Es krystallisieren 0,7—0,9 g einer schwach gelben Substanz (Stoff M).

¹⁾ Analyse von cand. chem. Külckens.

²⁾ Analysen von cand. chem. Henke.

³⁾ W. Madelung u. M. E. Oberwegner, Liebigs Ann. Chem. 490, 234 (1931).

Fügt man zum Filtrat bis zum Beginn der Trübung Wasser (15—20 ccm), krystallisiert eine zweite Substanz in Mengen von 1,4—1,5 g, die fast farblos ist (Substanz N).

Stoff M: Die Menge an Stoff M nimmt zu bei Vergrößerung des Anteils an Aminodimethylanilinchlorhydrat bei der Kondensation. Nach Umkrystallisieren aus Amylalkohol—Methanol winzige, schwach gelbe Prismen vom Schmp. 270—273°. Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 ist gelb mit grüner Fluorescenz. Die Substanz ist lichtempfindlich. Es handelt sich um das 1-(p-Dimethylaminophenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-pyrrol.

28,7 mg Subst.: 1,48 ccm N (18°, 750 mm)

$C_{36}H_{30}N_2$ Ber. N 5,72 Gef. 5,97¹⁾.

Das Produkt ist noch nicht ganz rein.

Stoff N: Die Verbindung wird aus Benzol—Methanol umkrystallisiert. Es sind farblose Nadeln vom Schm. 212—213°. Die Verbindung zeigt in ihrem chemischen Verhalten und im Mischschmelzpunkt mit dem Kondensationsprodukt aus Tetracyclon mit Nitrosodimethylanilin keine Abweichung. Die Pikrate beider Produkte zeigen im Mischschmelzpunkt ebenfalls keine Depression. Es ist also das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-oxazin entstanden.

9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-phenyl-imin (I, R=H) und 1,2,5-Triphenyl-3,4-biphenylen-pyrrol (IV, R=H)

Man übergießt 3,8 g Phencyclon mit 20 ccm Pyridin und fügt in mehreren Portionen die Lösung von 1,5 g Nitrosobenzol in 5 ccm Pyridin hinzu, wobei man mit der Zugabe jeweils so lange wartet, bis die Reaktion, die durch Gasentwicklung und Selbsterwärmung deutlich wird, abgeklungen ist. Man erhitzt zum Sieden, gießt in 50 ccm Methanol und fügt zur braunen Lösung bis zur beginnenden Trübung Wasser zu. Man erhält 3,7—3,8 g einer fast farblosen Substanz. Diese löst man in 75 ccm Dioxan und versetzt mit 150 ccm Methanol. Nach 5 Minuten wird filtriert (Substanz P). Zum Filtrat fügt man bis zur beginnenden Trübung Wasser, wozu etwa 50 ccm nötig sind, gibt dann nach einigem Stehen nochmals 25 ccm zu. So erhält man eine zweite Verbindung (Substanz Q).

¹⁾ Analyse von cand. chem. Gisela Zirfas.

Substanz P ist in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich. Man krystallisiert aus Dioxan um. Die Lösungsfarbe der farblosen Krystalle in konz. H_2SO_4 ist gelb, nach mehrstündigem Stehen tritt grüne Fluorescenz auf. Ausbeute 1,0—1,1 g, d. s. 23—25% d. Th. Schmp. 351°. Oxydativer Abbau mit Perhydrol ist nicht möglich. Die Stickstoffprobe gelingt nur mit met. Kalium. Die Substanz bildet kein Perchlorat oder Pikrat, sie reagiert nicht mit Grignardschem Reagenz (C_6H_5MgBr). Es handelt sich bei der Verbindung um das 1,2,5-Triphenyl-3,4-diphenylen-pyrrol (IV, R=H).

5,084 mg Subst.: 17,030 mg CO_2 , 2,330 mg H_2O . — 9,80 mg Subst.: 0,282 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{34}H_{38}N$	Ber. C 91,65	H 5,17	N 3,14
	Gef. „ 91,35	„ 5,13	„ 3,31

Die bei der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phencyclon in Pyridin entweichenden Gase sind CO und CO_2 . Zur CO-Bestimmung läßt man die Reaktion in CO_2 -Atmosphäre vor sich gehen und verbindet mit der Apparatur ein Azotometer mit 50%-iger KOH als Sperrflüssigkeit. Die quantitative CO_2 -Analyse wurde derart durchgeführt, daß man die Apparatur mit Stickstoff füllt, die Reaktion vor sich gehen läßt und die Gase durch einen Kaliapparat leitet.

1925 mg Phencyclon: 52 mg CO_2 .

Ber. CO_2 0,00504 Mol Gef. 0,00128 Mol = 25,2%

In der Synthese gefunden für Stoff P: 23—25% Ausbeute.

702 mg Phencyclon gaben 27,4 ccm CO (23°, 760 mm).

Ber. CO 0,00184 Mol Gef. 0,00113 Mol = 61,3%

Die Substanz Q wurde in einer Ausbeute von 57—59% erhalten.

Synthese des 1,2,5-Triphenyl-3,4-biphenylenpyrrols (IV, R=H)

1,80 g 2,5-Diphenyl-3,4-biphenylen-furan (VII), 1,20 g Anilinchlorhydrat und 2,0 g Al_2O_3 ¹⁾ werden innig gemischt und in einem Bombenrohr 6 Stunden auf 400° erhitzt, dann nimmt man in 40 ccm Dioxan auf und versetzt mit 80 ccm Methanol. Man krystallisiert aus Dioxan um und erhält einen Stoff vom Schmp. 351°, der im Mischschmelzpunkt mit dem 1,2,5-Triphenyl-3,4-diphenylen-pyrrol (Substanz P) keine Depression zeigt.

¹⁾ J. K. Jurgew, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 440 (1936).

Das gleiche Pyrrol erhält man durch 5—7-stündiges Kochen von Phencyclon in Nitrobenzol unter Stickstoff in einer Ausbeute von 50—70%¹⁾.

Substanz Q. Die Verbindung wird aus Dioxan—Methanol oder besser aus Isobutanol umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle lösen sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe, diese ist aber nicht beständig und nimmt einen rotbraunen Ton an. Ausbeute 2,6—2,7 g, d. s. 57—59% d. Th. Schmp. 217—218°. Die Verbindung stellt das 9,10-Dibenzoylphenanthren-monophenyl-imin (I) dar.

5,179 mg Subst.: 16,745 mg CO_2 , 2,340 mg H_2O . — 9,34 mg Subst.: 0,261 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{34}H_{23}ON$	Ber. C 88,47	H 5,0	N 3,03
	Gef. „ 88,18	„ 5,06	„ 3,22

Erhitzt man die Verbindung in Pyridin unter Zusatz von Pyridinchlorhydrat oder in Eisessig tritt Verseifung zum 9,10-Dibenzoylphenanthren (III)²⁾ ein. Dibenzoylphenanthren und Anilinchlorhydrat³⁾ sind daher in Pyridin nicht zur Reaktion zu bringen. Andererseits kondensieren sich Dibenzoylphenanthren und Anilin in Pyridin für sich allein nicht, auch nicht auf Zusatz von Na-Methylat. Löst man das Monoketimin (I) in Pyridin und versetzt mit etwas Wasser und Hydrazinhydrat, krystallisiert das 3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-pyridazin (V)⁴⁾ vom Schmp. 335—336° aus. Versetzt man die Lösung des Monoketimins in Eisessig oder Ameisensäure mit Perhydrol, erhält man nach kurzem Erhitzen Dibenzoylphenanthren (III).

Die Einwirkung von H_2S auf eine Lösung des Monoketimins in Pyridin bei Siedetemperatur gibt eine weitere Möglichkeit zur Synthese des 1,2,5-Triphenyl-3,4-biphenylen-pyrrols (IV). Man löst zu diesem Zweck 1,0 g Monoketimin (I) in 20 ccm Pyridin, erhitzt zum Sieden und leitet dabei etwa

¹⁾ Vgl. August Schäfer, Diss. Bonn 1936.

²⁾ W. Dilthey, S. Henkels u. M. Leonhard, J. prakt. Chem. [2] 151, 110 (1938).

³⁾ Vgl. W. Dilthey u. H. Passing, J. prakt. Chem. [2] 153, 52 (1939).

⁴⁾ W. Dilthey, S. Henkels u. M. Leonhard, J. prakt. Chem. [2] 151, 112 (1938).

2 Stunden lang H_2S ein. Man versetzt mit 40 ccm Methanol und erhält eine farblose Verbindung, die beim Aufschluß mit met. Kalium keinen Schwefelgehalt zeigt, aber die Berliner-Blau-Probe gilt.

Das aus Dioxan umkrystallisierte Produkt zeigt den Schmp. 351° , im Mischschmelzpunkt mit dem 1,2,5-Triphenyl-3,4-diphenylen-pyrrol (IV) keine Depression.

46,9 mg Subst.: 1,32 ccm N (18° , 757 mm).

$C_{34}H_{23}N$ Ber. N 3,14 Gef. N 3,29¹⁾

Die Salze werden aus Benzol mit einer Lösung der Säure in Äther ausgefällt.

Perchlorat. Das gelbe Salz hat den Schmp. $297-298^\circ$ u. Zers.

11,80 mg Subst.: 0,280 ccm N (21° , 760 mm). — 113,0 mg Subst.: 2,05 ccm 0,1 n-AgNO₃.

$C_{34}H_{23}ON.HClO_4$ Ber. N 2,50 Cl 6,31 Gef. N 2,73 Cl 6,43

Pikrat. Die gelbe Verbindung schmilzt bei 227° u. Zers.

7,19 mg Subst.: 0,523 ccm N (20° , 760 m).

$C_{34}H_{23}ON.C_6H_2(NO_2)_3OH$ Ber. N 8,12 Gef. N 8,40

9,10-Dibenzoylphenanthren-mono-phenyl-imin (I) und Phenyl-magnesium-bromid (VI, R=H)

Zu dem Grignard-Reagens aus 2,4 g Brombenzol, 0,4 g Mg in 20 ccm Äther gibt man eine Lösung von 2,3 g des Monoketamins (I) in 50 ccm Toluol. Man erhitzt 3 Stunden rückfließend, zersetzt mit Eis-NH₄Cl, trocknet die Lösung mit CaCl₂, verdampft dann den größten Teil des Lösungsmittels i. V. und versetzt mit Methanol. Aus Benzol-Methanol farblose winzige Nadeln, die sich in konz. H₂SO₄ gelb lösen mit schwach grüner Fluorescenz. Schmp. $279-280^\circ$ u. Zers.

4,596 mg Subst.: 15,025 mg CO₂, 2,330 mg H₂O. — 6,30 mg Subst.: 0,156 ccm N (21° , 760 mm).

$C_{40}H_{29}ON$ Ber. C 89,01 H 5,42 N 2,60
Gef. „ 89,16 „ 5,67 „ 2,85

Perchlorat. Gelbe Krystalle. Schmp. 342° u. Zers.

7,78 mg Subst.: 0,166 ccm N (20° , 760 mm). — 119,4 mg Subst.: 1,82 ccm 0,1 n-AgNO₃.

$C_{40}H_{29}ON.HClO_4$ Ber. N 2,19 Cl 5,54 Gef. N 2,45 Cl 5,40

¹⁾ Analyse von cand. chem. Gisela Zirfas.

Das gelbe Pikrat schmilzt bei 233—234° u. Zers.

6,27 mg Subst.: 0,412 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{40}H_{29}ON \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ Ber. N 7,29 Gef. N 7,58

Synthesen des Pentaphenylpyrrols (IV, R=H)

1. 3,8 g Tetracyclon, 1,5 g Nitrosobenzol werden in 30 ccm Pyridin im Stickstoffstrom 3 Stunden rückfließend erhitzt. Dabei nimmt die Lösung eine rotbraune Farbe an. Man versetzt mit 60 ccm Methanol und etwa 20 ccm Wasser. Man erhält etwa 2,5 g eines rotgefärbten Rohprodukts. Der Farbstoff haftet sehr fest. Erhöht man den Anteil an Nitrosobenzol, ist das Reaktionsprodukt nicht so intensiv gefärbt. Führt man die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre durch und fängt einen Teil der Reaktionsgase in einer Hempel-Pipette auf, zeigt sich, daß ein Teil des Gasgemisches von KOH, ein zweiter von ammoniakalischer CuCl-Lösung absorbiert wird:

1. 140 ccm Gasgemisch (H_2 , CO, CO_2) nach Absorption über KOH 128,5 ccm, nach Absorption über ammoniakalisches CuCl 106 ccm, d. h. 140 ccm Gasgemisch enthielten 11,5 ccm CO_2 und 22,5 ccm CO.

2. 150 ccm Gasgemisch nach Absorption über KOH 144,3 ccm, nach Absorption über ammoniakalisches CuCl 133,3 ccm, d. h. 150 ccm Gasgemisch enthielten 5,7 ccm CO_2 und 11,0 ccm CO.

Das Verhältnis von CO_2 :CO = 1:2.

Leitet man das Gasgemisch durch entfibriniertes Blut, kann man bei Betrachtung des Spektrums deutlich die charakteristische Kohlenoxydhämoglobinbande erkennen.

Das anfallende Rohprodukt bildet kein Perchlorat oder Pikrat. Durch Eisessig kann man die farbige Substanz abtrennen. Sie müßte das Oxazin enthalten, wurde aber nicht weiter untersucht. Die zurückbleibende Substanz kann aus Benzol-Methanol, Chlorbenzol-Methanol und Dioxan-Methanol oder Isobutanol umkrystallisiert werden. Ein farbloses reines Produkt erhält man am besten aus Pyridin. Schmp. 282°. Die farblose Verbindung löst sich in konz. H_2SO_4 kaum, geht jedoch langsam in gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz.

5,040 mg Subst.: 16,765 mg CO_2 , 2,650 mg H_2O . — 8,72 mg Subst.: 0,262 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{34}H_{25}N$	Ber. C 91,27	H 5,63	N 3,14
	Gef. „ 90,72	„ 5,88	„ 3,46

2. 3 g Tetracyclon werden in 15 ccm Nitrobenzol 7 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die anfangs rote Lösung allmählich braun. Destilliert man jetzt die Hauptmenge des Nitrobenzols ab und fügt Methylalkohol hinzu, so fällt eine nahezu weiße Substanz aus. Ausbeute: 0,6 g. Durch Umfällen aus Benzol und Methylalkohol erhält man eine rein weiße Substanz vom Schmp. 283°.

5,010 mg Subst.: 16,805 mg CO₂, 2,520 mg H₂O.

C₃₄H₂₅N Ber. C 91,27 H 5,63 Gef. C 91,51 H 5,76¹⁾

3. 1,80 g Tetraphenylfuran, 0,7 g Anilinchlorhydrat und 1,0 g Al₂O₃²⁾ werden innig gemischt und im Rohr 5 Stunden bei 400° erhitzt. Man nimmt in 25 ccm Dioxan auf, versetzt mit 50 ccm Methanol und Wasser, bis zur beginnenden Trübung. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Das Produkt wird in Berührung mit H₂SO₄ konz. gelb, geht langsam in Lösung, es tritt grüne Fluorescenz auf. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin bei 281—282°. Der Mischschmelzpunkt mit Pentaphenylpyrrol aus Tetracyclon mit Nitroso- oder Nitrobenzol, Schmp. 283°, lag bei 281—282°.

Es bleibt zu erwähnen, daß eine Reaktion zwischen Tetraphenylfuran und p-Aminodimethylanilinchlorhydrat unter den gleichen Bedingungen nicht stattfand, während 2,5-Diphenyl-3,4-biphenylen-furan mit Anilinchlorhydrat zum Pyrrol reagierten. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

¹⁾ Die Mikro-C, H-Bestimmungen dieser Arbeit sind von Dr. Schöller, Berlin.

²⁾ J. K. Jurjew, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 440 (1936).