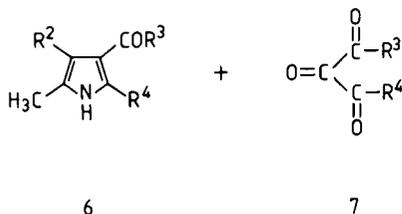
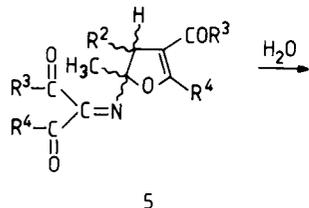
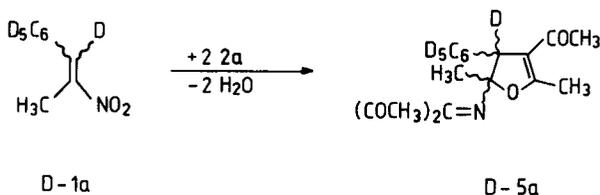


Schema 2

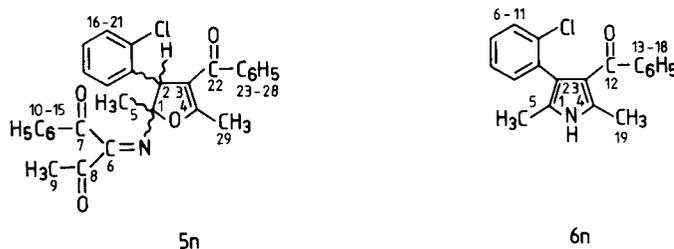


5, 6	R ²	R ³	R ⁴
a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
c	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	CH ₃	CH ₃
d	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(2)	CH ₃	CH ₃
f	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	CH ₃	CH ₃
h	C ₆ H ₄ Cl-(4)	CH ₃	CH ₃
i	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,4)	CH ₃	CH ₃
m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
n	C ₆ H ₄ Cl-(2)	C ₆ H ₅	CH ₃
o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
p	C ₆ H ₄ CH ₃ -(2)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
s	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
t	C ₆ H ₄ Cl-(2)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
v	C ₆ H ₄ CH ₃ -(3)	CH ₃	CH ₃
w	C ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	CH ₃	CH ₃
x	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	CH ₃	CH ₃
y	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	CH ₃	CH ₃
z	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	C ₆ H ₅	CH ₃
aa	C ₆ H ₄ Cl-(2)	C ₆ H ₅	CH ₃

Homoallylkopplung, die für andere Verbindungen mit diesem Konstitutionselement bekannt ist [6], erklärt die Aufspaltungen. Mit der Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren von D-5a, das aus D-1a und Acetylaceton synthetisiert wird, und von 5a wird die Homoallylkopplung für 3-Acyl-4,5-dihydro-2-methylfuran bewiesen.



Für die Methylgruppe an C-2 zeigt D-5a ein Singulett, 5a dagegen ein Dublett. Für das Proton an C-4 von 5a wird bei $\delta = 4.50$ ein Quartett gefunden, D-5a zeigt hier kein Signal.



Die ¹³C-NMR-Spektren von 5n und seinem Folgeprodukt 6n sind weitere Konstitutionsbeweise: die δ -Werte für C-29 von 5n und C-19 von 6n (siehe Versuchsteil) stehen in Übereinstimmung mit δ -Werten für Methylgruppen bei entsprechenden 3-Furancarbonsäureestern und 3-Pyrrolcarbonsäureestern [2,5]. Bei den isomeren Verbindungen zu 5n und 6n steht dagegen jeweils eine Methylgruppe am Carbonylkohlenstoff (C-22 bei 5n, C-12 bei 6n). - Die Bezifferung von 5n und 6n für die ¹³C-NMR-Spektren entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur.

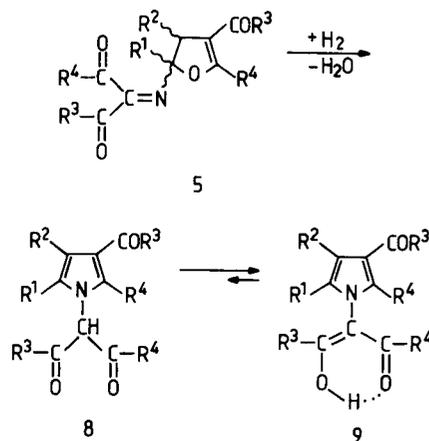
3-Acylpyrrole 6.

Im sauren Medium reagieren 3-Acyl-4,5-dihydro-5-(methyleneamino)furan 5 zu 3-Acylpyrrolen 6 und Triketonen 7; dargestellte 3-Acylpyrrole 6 stehen in Schema 2. 2,3,4-Pentantrion haben wir bei der Reaktion von 5a zu 6a isoliert.

1-Substituierte 3-Acylpyrrole 9.

Die katalytische Hydrierung von 3-Acyl-4,5-dihydro-5-(methyleneamino)furanen 5 zu 1-substituierten 3-Acylpyrrolen 9 belegen wir mit den in Schema 3 zusammengestellten Verbindungen.

Schema 3



5, 8, 9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
j	CH ₃	2-Furyl	CH ₃	CH ₃
l	CH ₃	2-Thienyl	CH ₃	CH ₃
t	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(2)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Hydrierungsprodukte die Enole **9**, für die zugehörigen Diketoverbindungen **8** liegen keine Befunde vor. Die breiten OH-Signale im Bereich $\delta = 15.90-18.05$ sprechen für die Wasserstoffbrückenbindung zur β -Carbonylgruppe, was für andere β -Dicarbonylverbindungen bekannt ist [7].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. A. Garming für die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5n** und **6n**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel wurden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden nach Tottoli mit der Schmp.-Bestimmungsapparatur der Fa. Büchi bestimmt; sie gelten für Analysesubstanzen und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit dem Spektrometer EM 360 A der Fa. Varian, die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem FT-NMR-Spektrometer XL 200 der Fa. Varian, TMS ist jeweils interner Standard. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Beller oder in der Analytischen Abteilung des ehemaligen Lehrstuhls für Erdölchemie der Technischen Universität Hannover durchgeführt.

α -Nitroolefine **1**.

Darstellung nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift bei Lit [3].

2-Nitro-1-(2-tolyl)propen (**1m**).

Verbindung **1m** wurde in 85% Ausbeute erhalten, Schmp. 44° , Lit [8], Sdp. $126-128^\circ/7$ Torr, Lit [9], Sdp. $122-124^\circ/4$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 2.31 (s, 6 H, 2CH_3), 7.29 (s, 4 H, C_6H_4), 8.20 (s, 1 H, CH).

2-Nitro-1-(3-tolyl)propen (**1o'**).

Verbindung **1o'** wurde in 81% Ausbeute erhalten, Schmp. 16° ; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 2.35 (s, 6 H, 2CH_3), 7.25 (s, 4 H, C_6H_4), 8.01 (s, 1 H, CH).

3-Acyl-4,5-dihydro-5-(methylenamino)furane **5**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren A.

Zu einer gerührten Lösung von 0.10 mol α -Nitroolefin **1** in 100 ml Ether gibt man 0.10 mol festes Kaliumhydroxid und dann 0.30 mol β -Diketon **2**. Die Mischung färbt sich grün. Unter Sieden wird solange weitergerührt, bis ein Farbumschlag nach gelb eingetreten ist. Von der Reaktionslösung werden ausgefallene Produkte (**4**, siehe Schema 1) abgesaugt und mit Ether gewaschen. Man gibt zu den vereinigten Filtraten 200 ml Wasser, rührt durch, trennt die Etherphase ab, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert den Ether ab, versetzt den Rückstand mit wenig Methanol/Ether und läßt in der Tiefkühltruhe bei -18° auskristallisieren. Das Kristallisat wird abgesaugt und aus Methanol/Ether umkristallisiert.

Bei den Reaktionen zu **5r-5t** (Schema 1) und der Reaktion zum ölig erhaltenen **5w** (Schema 2) wurden die bei der Umsetzung anfallenden Niederschläge näher untersucht (s.u.). Nach den typischen IR-Banden für NO_2K bei 3300 cm^{-1} handelt es sich um die Kaliumsalze **4**. Von dem Kaliumsalz **4t** liegt auch eine Elementaranalyse vor.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren B.

Zu einer gerührten Lösung von 0.10 mol α -Nitroolefin **1** in 100 ml Methylenchlorid gibt man 0.10 mol Benzyltributylammoniumchlorid und 0.10 mol festes Kaliumhydroxid und danach 0.30 mol β -Diketon **2** zu. Die Mischung färbt sich grün. Unter Sieden wird solange weitergerührt, bis ein Farbumschlag nach gelb eingetreten ist. Man gibt 100 ml Wasser zu, trennt die Methylenchloridphase ab, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert Methylenchlorid ab, versetzt den Rückstand mit wenig

Methanol und läßt in der Tiefkühltruhe bei -18° auskristallisieren. Das Kristallisat wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

3-(4-Acetyl-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-3-phenyl-2-furylimino)-2,4-pentandion (**5a**).

Verbindung **5a** wurde in 62% Ausbeute aus 2-Nitro-1-phenylpropen (**1a**) [10-13] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. $89-90^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.20 (s, 3 H, CH_3), 1.90 (s, 3 H, COCH_3), 2.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.40 (s, 3 H, COCH_3), 2.50 (s, 3 H, COCH_3), 4.50 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 7.30 (s, 5 H, C_6H_5).

Anal. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (327.4): C, 69.70; H, 6.47; N, 4.28. Gef: C, 69.96; H, 6.61; N, 4.37.

3-(4-Acetyl-2,3-dihydro-5-methyl-2,3-diphenyl-2-furylimino)-2,4-pentandion (**5b**).

Verbindung **5b** wurde in 4% Ausbeute aus 1-Nitro-1,2-diphenylethen (**1b**) [14] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. $138-140^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.90 (s, 3 H, COCH_3), 2.20 (s, 3 H, COCH_3), 2.40 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.55 (s, 3H, COCH_3), 4.80 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 6.80-7.35 (m, 10 H, 2 C_6H_5).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (389.4): C, 74.02; H, 5.95; N, 3.60. Gef: C, 73.86; H, 5.76; N, 3.22.

3-[4-Acetyl-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-3-(4-tolyl)-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5c**).

Verbindung **5c** wurde in 10% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(4-tolyl)propen (**1c**) [12,13,15] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 100° ; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.18 (s, 3 H, CH_3), 1.90 (s, 3 H, COCH_3), 2.23 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 6 H, COCH_3 oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.45 (s, 3 H, COCH_3 oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 4.45 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 7.10 (s, 4 H, C_6H_4).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (341.4): C, 70.36; H, 6.79; N, 4.10. Gef: C, 70.27; H, 6.99; N, 4.15.

3-[4-Acetyl-2,3-dihydro-3-(2-methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5d**).

Verbindung **5d** wurde in 23% Ausbeute aus 1-(2-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1d**) [16] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. $112-113^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.20 (s, 3 H, CH_3), 1.85 (s, 3 H, COCH_3), 2.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, COCH_3), 2.50 (s, 3 H, COCH_3), 3.90 (s, 3 H, OCH_3), 5.05 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 6.60-7.40 (m, 4 H, C_6H_4).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (357.4): C, 67.21; H, 6.49; N, 3.92. Gef: C, 67.01; H, 6.39; N, 3.49.

3-[4-Acetyl-2,3-dihydro-3-(3-methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5e**).

Verbindung **5e** wurde in 51% Ausbeute aus 1-(3-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1e**) [17] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. $84-85^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.88 (s, 3 H, COCH_3), 2.22 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, COCH_3), 2.45 (s, 3 H, COCH_3), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 4.40 (q, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 6.60-7.40 (m, 4 H, C_6H_4).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (357.4): C, 67.21; H, 6.49; N, 3.92. Gef: C, 67.13; H, 6.39; N, 3.46.

3-[4-Acetyl-2,3-dihydro-3-(4-methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5f**).

Verbindung **5f** wurde in 26% Ausbeute aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1f**) [11,13,15,18,19] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. $109-110^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 1.20 (s, 3 H, CH_3), 1.90 (s, 3 H, COCH_3), 2.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.40 (s, 3 H, COCH_3), 2.50 (s, 3 H, COCH_3), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 4.50 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H, CH), 7.05 (m, 4 H, C_6H_4).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (357.4): C, 67.21; H, 6.48; N, 3.92. Gef: C, 67.48; H, 6.57; N, 4.00.

3-[4-Acetyl-3-(2-chlorphenyl)-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5g**).

Verbindung **5g** wurde in 21% Ausbeute aus 1-(2-Chlorphenyl)-2-nitropropen (**1g**) [13,17] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 100°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.23 (s, 3 H, CH₃), 1.88 (s, 3 H, COCH₃), 2.25 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.35 (s, 3 H, COCH₃), 2.48 (s, 3 H, COCH₃), 5.12 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 6.95-7.60 (m, 4 H, C₆H₄).

Anal. Ber. für C₁₅H₂₀ClNO₄ (361.8): C, 63.07; H, 5.57; Cl, 9.80; N, 3.87. Gef: C, 63.15; H, 5.80; Cl, 9.91; N, 3.89.

3-[4-Acetyl-3-(4-chlorphenyl)-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5h**).

Verbindung **5h** wurde in 30% Ausbeute aus 1-(4-Chlorphenyl)-2-nitropropen (**1h**) [13] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 93-94°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.18 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, COCH₃), 2.25 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, COCH₃), 2.48 (s, 3 H, COCH₃), 4.45 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 7.05-7.45 (m, 4 H, C₆H₄).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₀ClNO₄ (361.8): C, 63.07; H, 5.57; Cl, 9.80; N, 3.87. Gef: C, 63.14; H, 5.20; Cl, 9.77; N, 3.80.

3-[4-Acetyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5i**).

Verbindung **5i** wurde in 53% Ausbeute aus 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-nitropropen (**1i**) [17] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 148-149°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.23 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, COCH₃), 2.25 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.40 (s, 3 H, COCH₃), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), 5.05 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 6.95-7.55 (m, 3 H, C₆H₃).

Anal. Ber. für C₁₉H₁₉Cl₂NO₄ (396.3): C, 57.59; H, 4.83; Cl, 17.90; N, 3.54. Gef: C, 57.99; H, 4.79; Cl, 17.92; N, 3.53.

3-[4-Acetyl-3-(2-furyl)-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5j**).

Verbindung **5j** wurde in 38% Ausbeute aus 1-(2-Furyl)-2-nitropropen (**1j**) [10,20,21] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 123-124°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.35 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, COCH₃), 2.20 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.35 (s, 3 H, COCH₃), 2.45 (s, 3 H, COCH₃), 4.60 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 6.15-6.45 (m, 2 H, Furyl-H), 7.38-7.42 (m, 1 H, Furyl-H).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₉NO₅ (317.3): C, 64.34; H, 6.04; N, 4.41. Gef: C, 64.27; H, 5.85; N, 4.53.

3-[4-Acetyl-3-(2-furyl)-2,3-dihydro-5-methyl-2-phenyl-2-furylimino]-2,4-pentandion (**5k**).

Verbindung **5k** wurde in 6% Ausbeute aus 2-(2-Furyl)-1-nitrophenylethen (**1k**) [14] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 135-136°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 2.00 (s, 3 H, COCH₃), 2.20 (s, 3 H, COCH₃), 2.35 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.40 (s, 3 H, COCH₃), 4.85 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 5.82-6.03 (m, 2 H, Furyl-H), 6.90-7.00 (m, 1 H, Furyl-H), 7.10-7.50 (m, 5 H, C₆H₅).

Anal. Ber. für C₂₂H₂₁NO₅ (379.4): C, 69.64; H, 5.58; N, 3.69. Gef: C, 69.54; H, 5.70; N, 3.82.

3-[4-Acetyl-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-3-(2-thienyl)-2-furylimino]-2,5-pentandion (**5l**).

Verbindung **5l** wurde in 74% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(2-thienyl)propen (**1l**) [20,22,23] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 75-77°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.30 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, COCH₃), 2.25 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.40 (s, 3 H, COCH₃), 2.50 (s, 3 H, COCH₃), 4.80 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 7.00-7.45 (m, 3 H, Thienyl-H).

Anal. Ber. für C₁₇H₁₉NO₅S (333.3): C, 61.25; H, 5.75; N, 4.20. Gef: C, 61.26; H, 5.65; N, 4.44.

2-(4-Benzoyl-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-3-phenyl-2-furylimino)-1-phenyl-1,3-butandion (**5m**).

Verbindung **5m** wurde aus 2-Nitro-1-phenylpropen (**1a**) [10,13] und Benzoylaceton (**2b**) nach Verfahren A in 26% Ausbeute, nach Verfahren B, jedoch mit zusätzlich 0.15 Mol Benzyltributylammoniumchlorid, in 31% Ausbeute erhalten, Schmp. 179-180°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.20 (s, Dublett der Homoallylkopplung hier nicht erkennbar, 6 H, 2 CH₃), 2.59 (s, 3 H, COCH₃), 4.85 (q, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 7.00-7.90 (m,

15 H, 3 C₆H₅).

Anal. Ber. für C₂₉H₂₅NO₄ (451.5): C, 77.14; H, 5.58; N, 3.10. Gef: C, 76.70; H, 5.84; N, 3.21.

2-[4-Benzoyl-3-(2-chlorphenyl)-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-3-phenyl-2-furylimino]-1-phenyl-1,3-butandion (**5n**).

Verbindung **5n** wurde in 18% Ausbeute aus 1-(2-Chlorphenyl)-2-nitropropen (**1g**) [13,17] und Benzoylaceton (**2b**) erhalten, Schmp. 168°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.94 (s, 3 H, CH₃), 2.12 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.22 (s, 3 H, COCH₃), 5.45 (d, J = 1.5 Hz, 1 H, CH), 7.10-8.20 (m, 14 H, Phenyl-H); ¹³C-NMR (Deuteriochloroform) für 2 stereoisomere **5n**: 14.5 (C-29), 24.3, 24.8 (C-5), 25.8 (C-11), 56.0 (C-2), 104.0, 104.4 (C-1), 115.8, 116.1 (C-3), 128.1, 128.8, 129.2, 129.5, 129.8, 130.0, 130.3, 131.2, 132.7, 135.3, 135.5, 136.4, 136.7, 137.4, 141.6 (C-10 - C-15, C-16 - C-21, C-23 - C-28), 159.2, 160.4 (C-4), 167.9 (C-6), 193.3, 193.6 (C-7, C-8 oder C-22), 198.2, 198.5 (C-7, C-8 oder C-22), 200.6 (C-7, C-8 oder C-22).

Anal. Ber. für C₂₉H₂₄ClNO₄ (486.0): C, 71.67; H, 4.98; Cl, 7.30; N, 2.88. Gef: C, 71.48; H, 4.96; Cl, 7.42; N, 3.05.

2-(4-Benzoyl-2,3-dihydro-2-methyl-3,5-diphenylfurylimino)-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5o**).

Verbindung **5o** wurde in 76% Ausbeute aus 2-Nitro-1-phenylpropen (**1a**) [10-13] und Dibenzoylmethan (**2c**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 187-188°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.40 (s, 3 H, CH₃), 5.18 (s, 1 H, CH), 6.80-8.33 (m, 25 H, 5 C₆H₅).

Anal. Ber. für C₃₉H₂₉NO₄ (575.7): C, 81.37; H, 5.08; N, 2.43. Gef: C, 81.57; H, 5.21; N, 2.39.

2-[3-Benzoyl-2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl-3-(2-tolyl)-2-furylimino]-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5p**).

Verbindung **5p** wurde in 37% Ausbeute aus **1m** und Dibenzoylmethan (**2c**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 175°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.35 (s, 3 H, CH₃), 2.35 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 5.45 (s, 1 H, CH), 6.80-8.40 (m, 24 H, Phenyl-H).

Anal. Ber. für C₄₀H₃₁NO₄ (589.7): C, 81.47; H, 5.30; N, 2.38. Gef: C, 81.77; H, 5.38; N, 2.36.

2-[4-Benzoyl-2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl-3-(4-tolyl)-2-furylimino]-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5q**).

Verbindung **5q** wurde in 78% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(4-tolyl)propen (**1e**) [12,13,15] und Dibenzoylmethan (**2c**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 193-194°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.40 (s, 3 H, CH₃), 2.25 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 5.20 (s, 1 H, CH), 6.72-8.35 (m, 24 H, Phenyl-H).

Anal. Ber. für C₄₀H₃₁NO₄ (589.7): C, 81.47; H, 5.30; N, 2.38. Gef: C, 81.53; H, 5.23; N, 2.33.

2-[4-Benzoyl-2,3-dihydro-3-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-5-phenyl-2-furylimino]-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5r**).

Verbindung **5r** wurde in 15% Ausbeute aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1f**) [11,13,15,18,19] und Dibenzoylmethan (**2c**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 183-184°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.40 (s, 3 H, CH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 5.10 (s, 1 H, CH), 6.68-8.40 (m, 24 H, Phenyl-H).

Anal. Ber. für C₄₀H₃₁NO₅ (605.7): C, 79.32; H, 5.16; N, 2.31. Gef: C, 79.25; H, 5.18; N, 2.37.

2-[5-Benzoyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2-furylimino]-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5s**).

Verbindung **5s** wurde in 25% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(4-nitrophenyl)propen (**1n**) [13,17] und Dibenzoylmethan (**2c**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 179°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.40 (s, 3 H, CH₃), 5.25 (s, 1 H, CH), 6.80-8.40 (m, 24 H, Phenyl-H).

Anal. Ber. für C₃₉H₂₈N₂O₆ (620.7): C, 75.47; H, 4.55; N, 4.51. Gef: C, 75.23; H, 4.75; N, 4.66.

2-[4-Benzoyl-3-(2-chlorphenyl)-2,3-dihydro-2-methyl-5-phenyl-2-furylimino]-1,3-diphenyl-1,3-propandion (**5t**).

Verbindung **5t** wurde in 41% Ausbeute aus 1-(2-Chlorphenyl)-2-nitropropen (**1g**) [13,17] und Dibenzoylmethan (**2c**) erhalten, Schmp. 174°;

¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.40 (s, 3 H, CH₃), 5.80 (s, 1 H, CH), 6.85-8.50 (m, 24 H, Phenyl-H).

Anal. Ber. für C₃₃H₂₈ClNO₄ (601.1): C, 76.78; H, 4.63; Cl, 10.49; N, 2.30. Gef. C, 76.58; H, 4.90; Cl, 10.14; N, 2.31.

2-(1,2,4,5,6,7-Hexahydro-2,6,6-trimethyl-7-oxo-1-phenyl-2-benzo[*b*]furylimino)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (**5u**).

Verbindung **5u** wurde in 3% Ausbeute aus 2-Nitro-1-phenylpropen (**1a**) [10-13] und Dimedon (**2d**) nach Verfahren B erhalten, Schmp. 345°; IR (Kaliumbromid): 1610, 1640 cm⁻¹ (C=O).

Anal. Ber. für C₂₅H₂₉NO₄ (407.5): C, 73.68; H, 7.17; N, 3.44. Gef. C, 73.90; H, 6.91; N, 3.10.

Kaliumsalze der *aci*-Nitroverbindungen **3** (**4**).

Kaliumsalz des 2-Benzoyl-4-*aci*-nitro-1-phenyl-3-(2-tolyl)-1-pentanons **3p** (**4p**).

Man erhält Verbindung **4p** in 58% Ausbeute bei der Umsetzung von **1m** mit **2c** zu **5p**, Schmp. 272°.

Kaliumsalz des 2-Benzoyl-4-*aci*-nitro-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-1-pentanons **3s** (**4s**).

Man erhält Verbindung **4s** in 23% Ausbeute bei der Umsetzung von **1n** mit **2c** zu **5s**, Schmp. 250°.

Kaliumsalz des 2-Benzoyl-3-(2-chlorphenyl)-4-*aci*-nitro-1-phenyl-1-pentanons **3t** (**4t**).

Man erhält Verbindung **4t** in 61% Ausbeute bei der Umsetzung von **1g** mit **2c** zu **5t**, Schmp. 168°. Zur Analyse wird mit Methanol gewaschen und bei 20° und ca. 40 Torr getrocknet.

Anal. Ber. für C₂₂H₂₀ClKNO₄ (460.97): C, 62.53; H, 4.37; N, 3.04. Gef. C, 63.27; H, 4.46; N, 2.89.

Kaliumsalz des 3-Acetyl-5-*aci*-nitro-4-(4-nitrophenyl)-2-hexanons **3w** (**4w**).

Man erhält Verbindung **4w** in 69% Ausbeute bei der Umsetzung von 2-Nitro-1-(2-nitrophenyl)propen (**1p**) und **2a** zu **5w**, Schmp. 210°.

3-Acyl-5-methylpyrrole **6**.

Darstellung entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A oder B für 2-Methyl-3-pyrrolcarbonsäureester bei Lit [4]. Ausbeuten beziehen sich bei Verfahren A auf eingesetzte α -Nitroolefine **1**, bei Verfahren B auf eingesetzte Methylenaminodihydrofurane **5**.

Methyl(2,5-dimethyl-4-phenyl-3-pyrrolyl)keton (**6a**).

Verbindung **6a** wurde in 84% Ausbeute aus **5a** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 132-133°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.95 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, COCH₃), 2.50 (s, 3 H, CH₃), 7.30 (s, 5 H, C₆H₅), 9.50 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₄H₁₅NO (213.3): C, 78.84; H, 7.09; N, 6.57. Gef. C, 78.87; H, 7.22; N, 6.48.

Methyl[2,5-dimethyl-4(4-tolyl)-3-pyrrolyl]keton (**6c**).

Verbindung **6c** wurde in 62% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(4-tolyl)propen (**1c**) [12,13,15] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 170-171°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.95 (s, 3 H, CH₃), 2.05 (s, 3 H, COCH₃), 2.35 (s, 3 H, CH₃), 2.50 (s, 3 H, CH₃), 7.15 (s, 4 H, C₆H₄), 9.50 (s, breit; 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₅H₁₇NO (227.3): C, 79.26; H, 7.54; N, 6.16. Gef. C, 79.52; H, 7.77; N, 6.28.

[4-(2-Methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]methylketon (**6d**).

Verbindung **6d** wurde in 73% Ausbeute aus 1-(2-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1d**) [16] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 155-156°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.90 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, COCH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 6.80-7.35 (m, 4 H, C₆H₄), 9.25 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₅H₁₇NO₂ (243.3): C, 74.05; H, 7.04; N, 5.76. Gef. C, 74.20; H, 7.30; N, 5.88.

[4-(4-Methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]methylketon (**6f**).

Verbindung **6f** wurde in 52% Ausbeute aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitropropen (**1f**) [11,13,18,19] nach Verfahren A erhalten, Schmp. 159°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 1.95 (s, 3 H, CH₃), 2.05 (s, 3 H, COCH₃), 2.50 (s, 3 H, CH₃), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 6.85-7.28 (m, 4 H, C₆H₄), 9.48 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₅H₁₇NO₂ (243.3): C, 74.05; H, 7.04; N, 5.76. Gef. C, 74.35; H, 7.28; N, 5.99.

[4-(4-Chlorphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]methylketon (**6h**).

Verbindung **6h** wurde in 35% Ausbeute aus 1-(4-Chlorphenyl)-2-nitropropen (**1h**) [13] und Acetylaceton (**2a**) nach Verfahren A erhalten, Schmp. 222-223°; es wurde kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, da **6h** schwerlöslich ist.

Anal. Ber. für C₁₁H₁₁ClNO (247.7): C, 67.88; H, 5.70; N, 5.66. Gef. C, 68.01; H, 5.82; N, 5.91.

[4-(2,4-Dichlorphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]methylketon (**6i**).

Verbindung **6i** wurde in 58% Ausbeute aus **5i** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 243°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform/DMSO-d₆ 1:1): 1.88 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, COCH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 7.20-8.00 (m, 3 H, C₆H₃), 11.05 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₄H₁₃Cl₂NO (282.2): C, 59.59; H, 4.64; Cl, 25.13; N, 4.96. Gef. C, 58.90; H, 4.57; Cl, 25.15; N, 4.86.

(2,5-Dimethyl-4-phenyl-3-pyrrolyl)phenylketon (**6m**).

Verbindung **6m** wurde in 69% Ausbeute aus **5m** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 210-211°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 2.05 (s, 6 H, 2 CH₃), 6.90-7.60 (m, 10 H, 2 C₆H₅), 11.35 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₁₉H₁₇NO (275.4): C, 82.87; H, 6.22; N, 5.09. Gef. C, 83.18; H, 6.33; N, 4.86.

[4-(2-Chlorphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]phenylketon (**6n**).

Verbindung **6n** wurde in 43% Ausbeute aus **5n** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 249°; ¹H-NMR (Pyridin-d₅): 2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.55 (s, 3 H, CH₃), 7.05-7.65 (m, 9 H, Phenyl-H), 12.40 (s, breit, 1 H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 11.0 (C-5), 12.8 (C-19), 118.2 (C-2), 119.5 (C-3), 124.3 (C-4), 126.2, 127.4, 128.5, 128.7, 130.7, 132.6, 132.7, 133.1 (C-6, C-8 - C-11, C-13 - C-18), 134.9 (C-7), 140.0 (C-1), 191.8 (C-12).

Anal. Ber. für C₁₉H₁₆ClNO (309.8): C, 73.66; H, 5.21; Cl, 11.44; N, 4.52. Gef. C, 73.54; H, 5.48; Cl, 11.04; N, 4.31.

(5-Methyl-2,4-diphenyl-3-pyrrolyl)phenylketon (**6o**).

Verbindung **6o** wurde in 55% Ausbeute aus **5o** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 249-250°; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): 2.30 (s, 3 H, CH₃), 7.05-7.75 (m, 15 H, Phenyl-H), 11.55 (s, breit, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₂₄H₁₉NO (337.4): C, 85.44; H, 5.68; N, 4.15. Gef. C, 85.49; H, 5.64; N, 4.18.

[5-Methyl-2-phenyl-4-(2-tolyl)-3-pyrrolyl]phenylketon (**6p**).

Verbindung **6p** wurde in 94% Ausbeute aus **5p** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 235°; ¹H-NMR (Pyridin-d₅): 2.20 (s, 3 H, CH₃), 2.30 (s, 3 H, CH₃), 7.20-8.10 (m, 14 H, Phenyl-H), 12.65 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₂₅H₂₁NO (351.5): C, 85.44; H, 6.02; N, 3.99. Gef. C, 85.23; H, 6.12; N, 3.96.

[5-Methyl-2-phenyl-4-(4-nitrophenyl)-3-pyrrolyl]phenylketon (**6s**).

Verbindung **6s** wurde in 92% Ausbeute aus **5s** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 244-245°; ¹H-NMR (Pyridin-d₅): 2.45 (s, 3 H, CH₃), 7.05-8.25 (m, 14 H, Phenyl-H), 13.00 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für C₂₄H₁₈N₂O₃ (382.4): C, 75.38; H, 4.74; N, 7.33. Gef. 75.61; H, 4.81; N, 7.41.

[4-(2-Chlorphenyl)-5-methyl-2-phenyl-3-pyrrolyl]phenylketon (**6t**).

Verbindung **6t** wurde in 95% Ausbeute aus **5t** nach Verfahren B erhalten, Schmp. 258°; ¹H-NMR (Pyridin-d₅): 2.30 (s, 3 H, CH₃), 7.10-8.15 (m, 14 H, Phenyl-H), 12.70 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{18}ClNO$ (371.9): C, 77.52; H, 4.88; Cl, 9.53; N, 3.77. Gef: C, 77.27; H, 4.73; Cl, 9.59; N, 3.80.

Methyl[2,5-dimethyl-4-(3-tolyl)-3-pyrrolyl]keton (**6v**).

Verbindung **6v** wurde in 62% Ausbeute aus **1o** und **2a** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 137-138°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.95 (s, 3 H, CH_3), 2.05 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.35 (s, 3 H, CH_3), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 7.00-7.30 (m, 4 H, C_6H_4), 9.15 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{17}NO$ (227.3): C, 79.26; H, 7.54; N, 6.16. Gef: C, 79.20; H, 7.45; N, 6.09.

Methyl[2,5-dimethyl-4-(2-nitrophenyl)-3-pyrrolyl]keton (**6w**).

Verbindung **6w** wurde in 44% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(2-nitrophenyl)-propen (**1p**) [17] und **2a** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 197°; 1H -NMR (Pyridin- d_3): 2.05 (s, 3 H, CH_3), 2.15 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.60 (s, 3 H, CH_3), 7.30-8.15 (m, 4 H, C_6H_4), 12.25 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (258.3): C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85. Gef: C, 64.87; H, 5.50; N, 10.84.

Methyl[2,5-dimethyl-4-(3-nitrophenyl)-3-pyrrolyl]keton (**6x**).

Verbindung **6x** wurde in 36% Ausbeute aus 2-Nitro-1-(nitrophenyl)-propen (**1q**) [13] und **2a** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 192°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 2.08 (s, 3 H, CH_3), 2.13 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 7.55-8.35 (m, 4 H, C_6H_4), 11.90 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (258.3): C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85. Gef: C, 65.24; H, 5.40; N, 10.87.

Methyl[2,5-dimethyl-4-(4-nitrophenyl)-3-pyrrolyl]keton (**6y**).

Verbindung **6y** wurde in 71% Ausbeute aus **1n** [13,17] und **2a** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 210-211°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 2.08 (s, 3 H, CH_3), 2.15 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 6.70-7.65 (m, 4 H, C_6H_4), 11.90 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (258.3): C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85. Gef: C, 65.14; H, 5.28; N, 10.72.

[2,5-Dimethyl-4-(4-nitrophenyl)-3-pyrrolyl]phenylketon (**6z**).

Verbindung **6z** wurde in 46% Ausbeute aus **1n** [13,17] und **2b** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 265°; 1H -NMR (Pyridin- d_3): 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, CH_3), 7.30-7.95 (m, 9 H, Phenyl-H), 12.85 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3$ (320.4): C, 71.34; H, 5.03; N, 8.74. Gef: C, 71.28; H, 5.08; N, 8.73.

[4-(2-Chlorphenyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]phenylketon (**6aa**).

Verbindung **6aa** wurde in 20% Ausbeute aus **1g** [13,17] und **2b** nach Verfahren A erhalten, Schmp. 249°; 1H -NMR (Pyridin- d_3): 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, CH_3), 7.05-7.65 (m, 9 H, Phenyl-H), 12.40 (s, 1 H, NH).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{16}ClNO$ (309.8): C, 73.66; H, 5.21; Cl, 11.44; N, 4.52. Gef: C, 73.54; H, 5.48; Cl, 11.04; N, 4.31.

1-Substituierte 3-Acylpyrrole **9**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

In einer Hydrierapparatur werden 0.10 mol **5** in 200 ml Methanol (für **5** mit $R^3, R^4 = CH_3$) oder 200 ml Dioxan (für **5** mit $R^3, R^4 = C_6H_5$) mit 1.0 g Platin(IV)-oxid oder 5-10 g Raney-Nickel bei Raumtemperatur geschüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Man filtriert unter Stickstoff vom Katalysator, wäscht mit Methanol, destilliert das Lösungsmittel ab, gibt zum Rückstand 20 ml Methanol, läßt 12 Stunden bei 0° auskristallisieren, saugt das Kristallisat ab und kristallisiert aus Methanol um.

[1-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-2,5-dimethyl-4-phenyl-3-pyrrolyl]-methylketon (**9a**).

Verbindung **9a** wurde in 97% Ausbeute aus **5a** erhalten, Schmp. 142-143°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.88 (s, 6 H, 2 CH_3), 1.90 (s, 3 H, $COCH_3$), 1.92 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.35 (s, 3 H, = $COH-CH_3$), 7.35 (s,

5 H, C_6H_5), 15.90 (breit, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{21}NO_3$ (311.4): C, 73.29; H, 6.80; N, 4.50. Gef: C, 73.16; H, 6.75; N, 4.52.

[1-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-2-methyl-4,5-diphenyl-3-pyrrolyl]-methylketon (**9b**).

Verbindung **9b** wurde in 65% Ausbeute aus **5b** erhalten, Schmp. 165-167°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.88 (s, 6 H, $CH_3, COCH_3$), 1.95 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.43 (s, 3 H, = $COH-CH_3$), 6.95-7.35 (m, 10 H, 2 C_6H_5), 15.90 (breit, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{23}NO_3$ (373.4): C, 77.19; H, 6.21; N, 3.75. Gef: C, 77.01; H, 6.39; N, 3.78.

[1-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-4-(2-furyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl]-methylketon (**9j**).

Verbindung **9j** wurde in 32% Ausbeute aus **5j** erhalten, Schmp. 107°; Sdp. 145-160°/0.4 Torr; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.85 (s, 6 H, 2 CH_3), 2.02 (s, 6 H, 2 $COCH_3$), 2.33 (s, 3 H, = $COH-CH_3$), 6.30-6.55 (m, 2 H, Furyl-H), 7.60 (m, 1 H, Furyl-H), 16.05 (breit, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{17}H_{19}NO_4$ (301.3): C, 67.76; H, 6.36; N, 4.65. Gef: C, 67.79; H, 6.12; N, 4.55.

[1-(1-Acetyl-2-hydroxy-1-propenyl)-2,5-dimethyl-4-(2-thienyl)-3-pyrrolyl]-methylketon (**9l**).

Verbindung **9l** wurde in 5% Ausbeute aus **5l** erhalten, Schmp. 119-120°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.88 (s, 6 H, 2 CH_3), 1.98 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.03 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.36 (s, 3 H, = $COH-CH_3$), 6.95-7.50 (m, 3 H, Thienyl-H), 16.00 (breit, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3S$ (317.3): C, 64.34; H, 6.04; N, 4.41. Gef: C, 64.36; H, 6.02; N, 4.64.

[1-(1-Benzoyl-2-hydroxy-2-phenylvinyl)-4-(2-chlorphenyl)-5-methyl-2-phenyl-3-pyrrolyl]phenylketon (**9t**).

Verbindung **9t** wurde in 52% Ausbeute aus **5t** erhalten, Schmp. 152°; 1H -NMR (Deuteriochloroform): 1.90 (s, 3 H, CH_3), 6.50-7.70 (m, 24 H, Phenyl-H), 18.05 (s, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{39}H_{28}NO_3Cl$ (594.0): C, 78.84; H, 4.75; Cl, 5.97; N, 2.36. Gef: C, 78.76; H, 4.72; Cl, 5.86; N, 2.38. Gef. Molmasse (Titration mit 0.01 N NaOH in wäßr. Ethanol, Indikator Phenolphthalein) 594.2.

LITERATUR UND NOTEN

- [1] F. Boberg, M. Ruhr, K.-H. Garburg und A. Garming, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 753 (1986).
- [2] F. Boberg, M. Ruhr und A. Garming, *Ann. Chem.*, 223 (1984).
- [3] F. Boberg, K.-H. Garburg, K.-J. Görlich, E. Pipereit und M. Ruhr, *Ann. Chem.*, 911 (1984).
- [4] F. Boberg, K.-H. Garburg, K.-J. Görlich, E. Pipereit und M. Ruhr, *Ann. Chem.*, 239 (1985).
- [5] F. Boberg, K.-H. Garburg, A. Garming, K.-J. Görlich, E. Pipereit und M. Ruhr, *Ann. Chem.*, 1119 (1985).
- [6] Siehe Lit [2], und zwar S 913.
- [7] R. W. Hay und P. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2270 (1964); M. W. Dietrich und R. E. Keller, *Anal. Chem.* **36**, 258 (1964); H. Suhr, "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965, S 125, 302.
- [8] R. F. Silver, K. A. Kerr, P. D. Frandsen, S. J. Kelley und H. L. Holmes, *Can. J. Chem.*, **45**, 1001 (1967).
- [9] J. Cymerman-Craig, B. Moore und E. Ritchie, *Aust. J. Chem.*, **12**, 453 (1959).
- [10] H. B. Hass, G. Susie und R. L. Heider, *J. Org. Chem.*, **15**, 8 (1950).
- [11] E. Knoevenagel und L. Walter, *Ber.*, **37**, 4502 (1904).
- [12] O. M. Lerner, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), **31**, 663 (1958); engl. Übersetzung: *J. Appl. Chem.* USSR **31**, 655 (1958).
- [13] M. Koremura, H. Oku, T. Shono und T. Nakanishi, *Takamine*

Kenkyusho Nempo **13**, 212; *Chem. Abstr.*, **57**, 16451a (1962).

[14] D. N. Robertson, *J. Org. Chem.*, **25**, 47 (1960).

[15] H. D. Moed, J. van Dijk und H. Niewind, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 919 (1955).

[16] R. V. Heinzelmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 921 (1953).

[17] O. Schales und H. A. Graefe, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4486 (1952).

[18] T. W. Hoover und H. B. Hass, *J. Org. Chem.*, **12**, 501 (1947).

[19] G. A. Alles, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 271 (1932).

[20] Lit [13], und zwar S 216; *Chem. Abstr.*, **57**, 16451d (1962).

[21] W. McCarthy und R. Kuhl, *J. Org. Chem.*, **21**, 1118 (1956).

[22] W. King und F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **14**, 405 (1949).

[23] R. T. Gilsdorf und F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **15**, 807 (1950).

English Summary.

From α -nitroolefines **1** and β -diketones **2** 3-acetyl-4,5-dihydro-5-(methyleneamino)furans **5** are prepared. Furans **5** react in acid medium to yield 1-unsubstituted 3-acylpyrroles **6**, catalytic hydrogenation yields 1-substituted 3-acylpyrroles **9**. The ^1H -nmr and ^{13}C -nmr investigations prove the constitutions.