

Von dem mit Schwefelsäure neutralisierten Destillat wurde die Hälfte abdestilliert, mit der Lösung von 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 60 ccm Äther überschichtet, und unter Zusatz von 60 ccm *n*-Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden war. Der Äther hinterließ 1.8 g *p*-Nitrobenzoesäuremethylester, der aus verdünntem Alkohol in schimmernden Blättchen krystallisierte. Der Ester und seine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigten den Schmp. 96°.

0.2514 g Subst.: 0.4923 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₈H₇O₄N. Ber. C 53.04, H 3.87.

Gef. » 53.41, » 4.06.

Das Trimethylamin wurde als *Aurat* (Zersetzungspunkt 251–253°) und als *Pikrat* (Schmp. 216°) isoliert.

Analyse des Pikrats:

0.2772 g Subst.: 45.4 ccm N (8°, 736 mm).

N(CH₃)₃, C₆H₅N₃O₇. Ber. N 19.4. Gef. N 19.27.

Über das Verhalten des Kodeinmethyläthers bei der Oxydation hoffen wir bald berichten zu können.

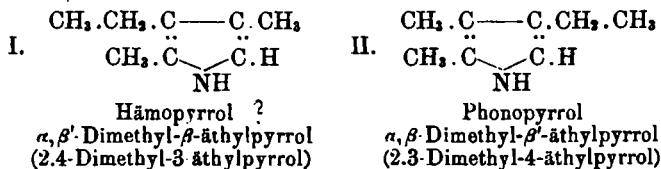
360. Ludwig Knorr und Kurt Hess:

Synthese des 2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrols, ein Beitrag zur Lösung der Konstitutionsfrage des Hämopyrrols.

[Mittellung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In seiner letzten Arbeit¹⁾ »Über die Konstitution der gefärbten Komponente des Blutfarbstoffs« gelangt Piloty für das Hämopyrrol und Phonopyrrol zu folgenden Konstitutionsformeln:

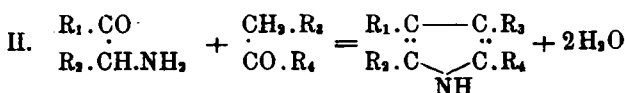
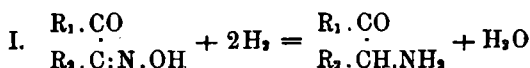


Eine Bestätigung dieser Beweisführung Pilotys durch die Synthese dieser trisubstituierten Pyrrole steht noch aus, weil der Synthese dieser 2.3.4-(α,β,β')-substituierten Pyrrole recht erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

¹⁾ A. 377, 314 [1910].

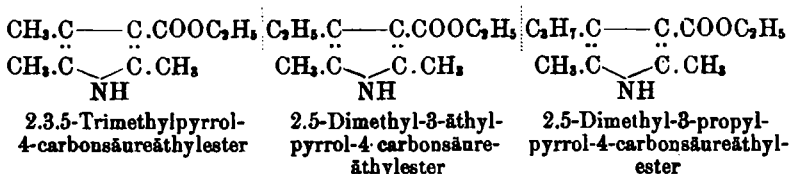
Dreifach alkylierte Pyrrole sind auf synthetischem Wege bis jetzt überhaupt noch nicht erhalten worden.

Durch die von Knorr¹⁾ aufgefundene, nach dem Schema

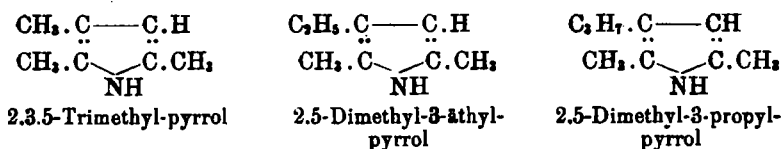


verlaufende Synthese sind nur die 2.3.5-(α, α, ρ')-trialkylierten Pyrrole leicht zugänglich.

Aus Nitrosomethyläthylketon und seinen höheren Homologen konnten wir z. B. durch Kombination mit Acetessigestern leicht die folgenden drei Carbonsäureester



und durch Destillation der durch Verseifung erhaltenen drei Carbonsäuren die noch nicht beschriebenen Pyrrol-Homologen



gewinnen.

Eine sehr wertvolle Erweiterung der Knorr'schen Pyrrol-Synthese ist von O. Piloty²⁾ aufgefunden worden. Er gibt an, daß auch die Homologen des Acetessigesters mit Aminoketonen zu Pyrrolderivaten vereinigt werden können, wenn die Kondensation in alkalischer Lösung statt in Eisessig vorgenommen wird. Es verläuft die Reaktion dann unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe.

Nach einer Privatmitteilung des Hrn. Prof. Piloty ist ihm aber auch bei Anwendung dieses Kunstgriffes die Synthese des gesuchten 2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrols bis jetzt nicht möglich gewesen.

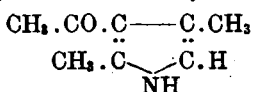
Die Lösung dieses Problems ist uns auf einem indirekten Wege geglückt.

¹⁾ A. 236, 317 [1886]; B. 35, 3002 [1902].

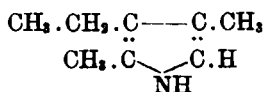
²⁾ B. 43, 493 [1910].

Die Kombination von Nitroso-aceton und Acetylaceton nach der Knorrschen Methode führt zu dem 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol¹⁾. Die gleiche Verbindung kann besser durch Kombination von Nitroso-acetessigester mit Acetylaceton²⁾ zum 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-4-carbonsäureäthylester, Verseifung des Esters und Destillation der Carbonsäure gewonnen werden.

Dieses Pyrrolderivat besitzt dasselbe Kohlenstoffskelett wie das Hämopyrrol nach Pilotys Formel:

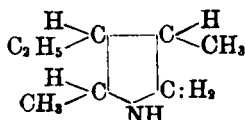


2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol



Hämopyrrol nach Piloty.

Wir hofften, die aus den Formeln ersichtliche nahe Beziehung beider Verbindungen durch ihre Reduktion zum 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrolidin



erweisen zu können.

Hr. Prof. Piloty, dem wir von dieser Absicht Kenntnis gaben, hatte die große Freundlichkeit, uns eine Probe seines kostbaren Hämopyrrols zu überlassen, um uns die Durchführung unserer Absicht zu erleichtern. Wir sprechen ihm für dieses Entgegenkommen unsern besten Dank aus.

Zahlreiche von uns angestellte Vorversuche, das Dimethyl-acetylpyrrol und andere leicht zugängliche Pyrrolerivate einerseits mit Hilfe von Jodwasserstoff und Phosphor³⁾, andererseits mit Nickelpulver nach Sabatier zu reduzieren, führten zwar zur Gewinnung entsprechender Pyrrolidine, ließen uns aber bald erkennen, daß zur Durchführung des geplanten Vergleiches größere Mengen von Hämopyrrol erforderlich sein würden, als sie uns zur Verfügung standen.

Wir ließen deshalb unsere ursprüngliche Absicht fallen, als sich uns durch einen glücklichen Zufall ein bequemerer Weg zur Erreichung unseres Zieles darbot.

Hr. Prof. L. Wolff hatte im hiesigen Laboratorium die Beobachtung⁴⁾ gemacht, daß sich Ketone durch Erhitzen ihrer Hydra-

¹⁾ L. Knorr und H. Lange, B. 35, 3001 [1902].

²⁾ Zanetti, B. 26 Ref., 598 [1893].

³⁾ Ciamician und Magnaghi, B. 18, 2079 [1885]; Knorr und Rabe, B. 34, 3491 [1901].

⁴⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. Wolff.

zone mit Natriumäthylat glatt zu Kohlenwasserstoffen reduzieren lassen¹⁾.

Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Wolff haben wir die Methode benutzt, um den Sauerstoff aus der Acetylgruppe des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols zu eliminieren. Die Methode ließ uns in guter Ausbeute das gesuchte 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol gewinnen, das durch den Siedepunkt, den Schmelzpunkt des Pikrates und die Oxydation zum Methyl-äthyl-maleinimid scharf charakterisiert werden konnte.

Wir gelangten zu dem überraschenden Ergebnis, daß das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol dem Hämopyrrol ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist. Dieses muß demnach mit Rücksicht auf die Arbeiten Pilotys²⁾ als 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol aufgefaßt werden. Ob das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol mit dem Phonopyrrol Pilotys identisch oder auch von diesem verschieden ist, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit entscheiden, da krystallisierte Derivate des Phonopyrrols bis jetzt noch nicht vorliegen. Vorerhand spricht gegen die Identität beider Substanzen, daß unser Dimethyläthylpyrrol ein gut krystallisierendes Pikrat liefert und durch salpetrige Säure gleich dem Hämopyrrol³⁾ glatt zum Maleinimidderivat oxydiert wird, während entsprechende Derivate des Phonopyrrols von Piloty und Quitmann⁴⁾ bis jetzt nicht erhalten werden konnten.

Experimentelles.

Zur Darstellung der Pyrrolderivate aus den Isonitrosoketonen und Acetessigester diente uns die von Knorr⁵⁾ beschriebene Methode, die wegen der Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte gegen den Luft-sauerstoff nur insofern modifiziert wurde, als andauernd Stickstoff oder Wasserstoff durch die Reaktionsmasse geleitet wurde.

Bei der Darstellung der Nitrosoketone bedienten wir uns der guten Vorschrift, welche Diels⁶⁾ für die Darstellung des Nitroso-methyl-äthyl-ketons gegeben hat.

Die Verseifung der Carbonsäureester wurde mit der 6-fachen Menge 10-prozentiger, wäßrig-alkoholischer Ätznatronlösung, hergestellt durch Verdünnen von gesättigter Natronlauge mit Alkohol, bewirkt. Die Verseifung erfolgt ziemlich langsam und nimmt bei 5 g Ester ca. 6 Stunden in Anspruch.

¹⁾ Man vergl. auch Staudinger, B. 44, 2197 [1911].

²⁾ A. 366, 254 [1909]; A. 377, 322 [1910]; B. 42, 4693 [1909].

³⁾ Piloty, A. 366, 254 [1909]. ⁴⁾ B. 42, 4693 [1909].

⁵⁾ A. 236, 317 [1886]. ⁶⁾ B. 35, 3292 [1902].

Nach dem Verjagen des Alkohols wurden die Lösungen mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die in Wasser sehr schwer löslichen Carbonsäuren ausgefällt. Sie stellten fein krystallinische, fast farblose Niederschläge dar, die nach sorgfältigem Auswaschen und raschem Trocknen auf porösem Ton sich analysenrein erwiesen.

Beim Erhitzen zerfielen die scharf getrockneten Säuren glatt unter Abspaltung von Kohlensäure.

Die Zersetzung wurde im Fraktionierkolben in der Weise vorgenommen, daß unter Durchleiten eines langsamen Stickstoff- oder Wasserstoffstromes und bei aufgerichtetem Ansatzrohr die entstehenden Pyrrole so lange bei Rückfluß erhitzt wurden, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet war. Beim nachfolgenden Abdestillieren im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom wurden ganz farblose oder kaum gefärbte, analysenreine Präparate von konstantem Siedepunkt erhalten.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Die Verbindung wurde durch Reduktion äquivalenter Mengen Isonitrosoäthylmethylketon und Acetessigester mit Zinkstaub in Eisessiglösung mit einer Ausbeute von ca. 30 % der Theorie gewonnen. Nach dem Abfiltrieren des unverbrauchten Zinkschlammes, der gut mit Eisessig ausgewaschen werden muß, fiel der Ester auf Wasserzusatz in Flocken feiner Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 104—105° zeigen.

0.1327 g Sbst.: 0.3234 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₀H₁₅NO₂. Ber. C 66.30, H 8.29, N 7.74.
Gef. » 66.47, » 8.41, » 7.85.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäure.

Die Säure, in der oben angegebenen Weise dargestellt, zeigte ohne weitere Reinigung den Zersetzungspunkt 198°.

0.1375 g Sbst.: 0.3163 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 760 mm).

C₈H₁₁NO₂. Ber. C 62.75, H 7.19, N 9.15.
Gef. » 62.75, » 6.99, » 9.26.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol¹⁾.

Die Verbindung entsteht bei der trockenen Destillation der Carbonsäure in quantitativer Ausbeute. Sie siedet bei 180—181° und 754 mm (F. g. i. D.) unzersetzt.

¹⁾ Als »Trimethyl-pyrrol« bezeichnen Ciamician und Dennstedt (B. 14, 1340 [1881]) ein Präparat, das sie aus der von 170—200° siedenden Fraktion des Dippelschen Öls isoliert haben. Der Siedepunkt unseres Tri-

Sie zeigt die bekannten Reaktionen der Pyrrol-Homologen, Fällung mit Quecksilberchlorid und starke Fichtenspan-Reaktion.

0.1491 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.1868 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 20.8 ccm N (15°, 759 mm).

C₇H₁₁N. Ber. C 77.26, H 10.27, N 12.88.

Gef. » 77.06, » 10.09, » 12.84.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Der Ester wurde in analoger Weise, wie oben geschildert, aus Isonitrosopropylmethylketon und Acetessigeste dargestellt. Er fiel durch Verdünnen mit Wasser aus der Eisessiglösung in Flocken kristallinischer Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 106—107° zeigten.

0.1276 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.2131 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₁H₁₇NO₂. Ber. C 67.69, H 8.72, N 7.18.

Gef. » 67.44, » 8.68, » 7.30.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-4-carbonsäure.

In der oben angegebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, zeigte die Carbonsäure den Zersetzungspunkt ca. 200°.

0.1347 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 760 mm).

C₉H₁₃NO₂. Ber. C 64.67, H 7.78, N 8.38.

Gef. » 64.75, » 7.80, » 8.51.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Dieses dem Hämopyrrol und Phonopyrrol isomere Pyrrol-Homologe entsteht durch trockne Destillation der Carbonsäure in quantitativer Ausbeute. Es siedet bei 187—188° und 759 mm (F. g. i. D.). Im Vakuum destilliert es bei 93—94° und 21 mm. Dieses Pyrrol-Homologe zeigt im Gegensatz zum 2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrol und Hämopyrrol einen an Chloroform erinnernden Geruch. Es ist lange nicht so empfindlich gegen den Luftsauerstoff wie diese Isomeren. Es zeigt starke Fichtenspan-Reaktion und gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag.

0.1748 g Sbst.: 0.5007 g CO₂, 0.1702 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 19.0 ccm N (14°, 756 mm).

C₉H₁₃N. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » 78.15, » 10.81, » 11.47.

methylpyrrols schließt es nicht aus, daß dieses einen Gemengteil des von Ciamician und Dennstedt isolierten Präparates ausmacht. Eine bestimmte Entscheidung läßt sich auf Grund der von Ciamician und Dennstedt gemachten Angaben nicht treffen.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Das zur Darstellung benutzte *Isonitrosobutylmethylketon* ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 60°.

0.1601 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.1223 g H₂O. — 0.2147 g Sbst.: 20.0 ccm N (18°, 759 mm).

C₆H₁₁NO₂. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.
Gef. » 55.98, » 8.55, » 10.91.

Durch Kombination dieser Verbindung mit Acetessigester erhielten wir in der oben geschilderten Weise den Dimethyl-propyl-pyrrol-carbonsäureester. Prismatische Krystalle aus Methylalkohol vom Schmp. 110°.

0.1350 g Sbst.: 0.3416 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.2341 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 753 mm).

C₁₂H₁₉NO₂. Ber. C 68.90, H 9.09, N 6.70.
Gef. » 69.01, » 9.17, » 6.67.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol-4-carbonsäure.

Wie oben beschrieben, ließ sich auch diese Säure ohne weiteres analysenrein gewinnen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 210°.

0.1410 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.2412 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₀H₁₅NO₂. Ber. C 66.30, H 8.29, N 7.74.
Gef. » 66.51, » 8.19, » 7.83.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol.

Durch Destillation der scharf getrockneten Carbonsäure erhalten, stellte auch dieses Derivat ein farbloses Öl dar, das gegen den Luft-sauerstoff empfindlicher ist als seine beiden niederen Homologen. Es siedet zwischen 206° und 207° bei 760 mm Druck. Es erinnert in seinem Geruch an das 2.4-Dimethylpyrrol und gibt eine schöne Pyrrol-Reaktion, sowie mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag.

0.1582 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.1598 g H₂O. — 0.2329 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 761 mm).

C₉H₁₅N. Ber. C 78.83, H 10.95, N 10.20.
Gef. » 78.95, » 11.25, » 9.99.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol.

Die Verbindung ist bereits in der Literatur¹⁾ beschrieben. Zur Darstellung empfiehlt es sich, den Umweg über den leicht isolierbaren

¹⁾ Zanetti, B. 26 Ref., 589 [1893]; Knorr und Lange, B. 35, 3002 [1902].

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester zu machen, weil das Dimethyl-acetyl-pyrrol bei der trocknen Destillation der Carbonsäure im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom viel reiner erhalten wird, als bei der direkten Darstellung aus Nitrosoaceton und Acetylaceton.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-hydrazon.

13.7 g Dimethyl-acetyl-pyrrol wurden mit 5 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Reaktionsmasse mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers blieb ein sirupöser Rückstand, der nach einigen Tagen zu gelben, rhombischen Krystallen erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten diese den Schmp. 178—179°.

0.1418 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1013 g Sbst.: 24.3 ccm N (21°, 760 mm).

C₉H₁₃N₃. Ber. C 65.57, H 8.61, N 27.81.

Gef. > 65.70, > 8.45, > 27.85.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Je 2.5 g Hydrazon werden mit Natriumäthylatlösung, bereitet durch Auflösen von 2 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol, 14 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Es empfiehlt sich, wegen der Empfindlichkeit des bei der Zerlegung entstehenden Pyrrolderivates die Einschmelzrohre mit Stickstoff zu füllen. Der mit Krystallen durchsetzte Rohrinhalt wurde mit ausgekochtem Wasser versetzt und das Pyrrolderivat unter Nachleiten von Wasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Dieses wurde durch Absättigen des Destillats mit Ammoniumsulfat abgeschieden und durch oft wiederholtes Extrahieren in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols einige Male mit konzentrierter Chlorcalciumlösung ausgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat scharf getrocknet. Bei all diesen Operationen wurde durch Überleiten von Wasserstoff dafür gesorgt, daß die Lösungen nicht mit Luft in Berührung kamen.

Beim Abtreiben des Äthers und bei der Destillation des Pyrrolderivates folgten wir genau der ausführlichen Vorschrift, welche Piloty für die Isolierung des Hämopyrrols gegeben hat¹⁾. Wir erhielten das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol als völlig farbloses Öl, das im Vakuum ganz konstant übergang.

Sdp. 96° bei 16 mm,

Sdp. 107° bei 27 mm,

Sdp. 118° bei 37 mm.

¹⁾ A. 366, 251, 252.

0.1376 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.1356 g H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 762 mm).

C₈H₁₃N. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » 78.19, » 11.02, » 11.45.

Die Substanz ist dem Hämopyrrol sehr ähnlich. Sie zeigt etwa gleichen Siedepunkt, gleiche Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und sehr ähnlichen Geruch, auch gleiches Verhalten gegen salpetrige Säure; doch erstarrt sie nicht in Kältemischung und zeigt nicht die für Hämopyrrol charakteristische Fluorescenz. Auch lieferte sie ein gut krystallisierendes Pikrat, das bei 131—132°, also erheblich höher schmilzt als das charakteristische Hämopyrrolpikrat (Schmp. 108.5°). In organischen Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, löst sich die Substanz in jedem Verhältnis. In Wasser löst sie sich sehr schwer mit neutraler Reaktion. Verdünnte Säuren lösen sie leicht zu gelb gefärbten Lösungen, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Pikrat des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols.

Wird die konzentrierte ätherische Lösung des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols mit konzentrierter, feucht-ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, so färbt sich die Mischung tief braun und scheidet beim Abkühlen in Eiswasser sofort das Pikrat in derben Kryställchen aus. Wir beobachteten unter dem Mikroskop tafelförmige, manchmal konzentrisch gruppierte Krystalle. Das Salz schmilzt unter Dunkelfärbung ziemlich scharf bei 131—132° und erleidet wenig über dem Schmelzpunkt stürmische Zersetzung. Der Schmelzpunkt ändert sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

0.1095 g Sbst.: 0.1929 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₄H₁₆N₄O₇. Ber. C 47.73, H 4.55, N 15.91.

Gef. » 48.04, » 4.38, » 16.09.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Wir folgten genau den Angaben von Piloty¹⁾ und erhielten zunächst das *Monoxim des Methyl-äthyl-maleinsäureimids*, das, aus Wasser umkrystallisiert, den von Piloty und Quitmann angegebenen Schmp. 101° zeigt.

0.1842 g Sbst.: 29.0 ccm N (21°, 762 mm).

C₇H₁₀N₂O₂. Ber. N 18.18. Gef. N 18.33.

Durch *Verseifung des Oxims* erhielten wir das *Imid der Methyl-äthyl-maleinsäure* in Krystallen vom Schmp. 69°.

0.1201 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 762 mm).

C₇H₉NO₂. Ber. N 10.07. Gef. N 10.20.

¹⁾ Piloty, A. 366, 254; Piloty und Quitmann, B. 42, 4699 [1909].

Das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unterscheidet sich also in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure nicht vom Hämopyrrol.

In der folgenden tabellarischen Übersicht stellen wir die Konstanten der beiden synthetisch gewonnenen Dimethyl-äthyl-pyrrole nochmals mit denen von Hämopyrrol und Phonopyrrol zusammen.

	2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	Hämopyrrol	Phonopyrrol
Schmelzpunkt	Öl	Öl	39°	Öl
Siedepunkt	93--94° b. 21 mm 185.5--186.5° bei 760 mm	96° bei 16 mm 107° bei 27 mm 118° bei 37 mm	114--115° bei 35 mm	96--98° bei 19 mm
Schmelzpunkt des Pikrats	—	131--132°	108.5°	kein kryst. Pikrat erhalten
Produkte der Einwirkung von HNO ₂	—	Methyläthylmaleinsäureimid, bezw. dess. Monoxim	Methyläthylmaleinsäureimid, bezw. dess. Monoxim	kein kristallisiertes Produkt erhalten

361. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie. V. Über die Enolformen des Benzoyl-essigsäure-methylesters¹⁾ und Acetyl-acetons.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Wie Knorr, Rothe und Averbek kürzlich²⁾ gezeigt haben, läßt sich der Keto-Acetessigester durch Abkühlen von Acetessigesterslösungen in Äther-Kohlensäure-Mischung leicht in kristallisierter Form abscheiden.

Die in der angegebenen Weise isolierten Krystalle zeigen bei -78° mit ätherischem Eisenchlorid keine Färbung und vermögen, wie inzwischen festgestellt worden ist, alkoholische Bromlösung nicht zu entfärben, sind also ganz frei von dem isomeren Enol-Ester.

¹⁾ Da Hr. K. H. Meyer den α -Benzoyl-essigsäure-methylester ebenfalls isoliert hat, so sind wir übereingekommen, unsere Beobachtungen über diese Verbindung gleichzeitig zu veröffentlichen. Knorr.

(Man vergleiche S. 2729 dieses Heftes der »Berichte«).

²⁾ B. 44, 1138 [1911].