

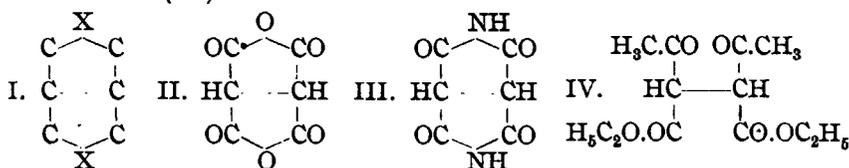
364. Reinhard Seka: Zur Kenntnis heterocyclischer Ringsysteme (I.).

[Aus d. II. Chem. Universitätslaborat. in Wien.]

(Eingegangen am 30. Juli 1924.)

Der Gedanke, der der nun folgenden experimentellen Untersuchung zugrunde lag, war der Versuch, von den bis jetzt beschriebenen heterocyclischen Ringsystemen ausgehend, eine Erweiterung unseres Wissens in der Richtung anzustreben, daß bicyclische kondensierte heterocyclische Ringsysteme dargestellt werden sollten, bei denen die Kondensation der beiden heterocyclischen Systeme durch zwei gemeinschaftliche Ringglieder erzeugt wäre. Die beiden hier in Betracht kommenden Ringglieder sollten, wenn man vorerst nur Ringe mit einem Hetero-atom in Betracht zieht, sich in β -Stellung zum Hetero-atom befinden (I). Dabei konnte bis jetzt nur entweder an die Anellierung zweier hydrierter Ringsysteme oder an die Kondensation eines der Stammkohlenwasserstoffreihe angehörigen Ringsystems mit einem hydrierten heterocyclischen Ringsysteme gedacht werden.

Von ähnlich gebauten Derivaten seien mit Rücksicht auf den Raumangel nur zwei der Furan- und Pyrrol-Reihe angehörende Körper erwähnt. Es sind dies das von Philippi dargestellte Äthan-tetracarbonsäure-anhydrid¹⁾ (II) und das von Roeder und später auf einem ganz anderen Wege von Philippi dargestellte Diimid der Äthan-tetracarbonsäure (III).



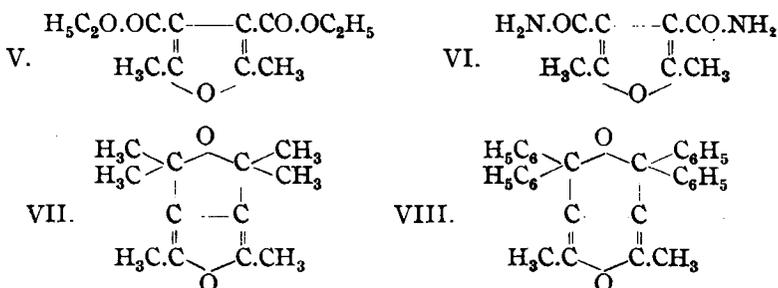
(X = Hetero-atom)

Als Ausgangsmaterial meiner Untersuchung sollte der Diacetbernsteinsäure-diäthylester²⁾ (IV) dienen. In einer kurzen Bemerkung möge erwähnt werden, daß auch Versuche angestellt wurden, den Diacetbernsteinsäure-diäthylester direkt zum Ausgangsmaterial für die Einwirkung Grignardscher Reagenzien, für Versuche zur Durchführung der Cyanhydrin-Synthese mit wasserfreier Blausäure, wie auch zu Reduktionsversuchen z. B. mit Aluminium-amalgam zu verwenden, leider ohne bis jetzt zu greifbaren Resultaten zu gelangen. Für die weiteren Versuche in der Furan-Reihe wurde der aus dem Diacetbernsteinsäure-diäthylester durch Schwefelsäure-Einwirkung leicht gewinnbare Carbopyrotritisäure-diäthylester⁴⁾ (V) angewandt. Durch die Vorarbeiten Knorrs und seiner Schule konnte gezeigt werden⁵⁾, daß die freie Carbopyrotritisäure weder durch direkte Erhitzung noch auch durch andere Ringschluß-Reagenzien zu einem Ringschlusse in der angedeuteten Richtung oder, einfacher gesagt, zur Anhydrid-Bildung veranlaßt werden konnte. Es wurde daher versucht, ob nach der Darstellung des Diamids der Carbopyrotritisäure (VI), die auch

¹⁾ B. 53, 1300 [1920].²⁾ B. 46, 2561 [1913], 54, 895 [1921].³⁾ B. 27, 1161 [1894].⁴⁾ B. 17, 2864 [1884].⁵⁾ B. 17, 2869 [1884]; A. 201, 152ff. [1880].

durch Anwendung von wasserfreiem, verflüssigtem Ammoniak im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur gelang, nicht leichter etwa durch Erhitzen im Vakuum der Imid-Ringschluß erzielt werden könnte. Es zeigte sich aber, daß das Diamid der Carbopyrotritisäure bei gewöhnlichem Druck leicht sublimierbar ist, daß also ein freiwilliger Ringschluß auf diesem Wege nicht zu erzielen war. Der Konstitutionsbeweis für das Diamid konnte durch seine Überführbarkeit in die freie Carbopyrotritisäure nach Behandlung mit salpetriger Säure erbracht werden.

Ringschlüsse im oben angedeuteten Sinne konnten vom Carbopyrotritisäure-diäthylester aus leicht durch Behandlung dieses Körpers mit Grignardschen Reagenzien erhalten werden, eine Reaktion, die bei vielen ähnlich gebauten Dicarbonsäure-estern über intermediär auftretende Glykole zu tetrasubstituierten Oxyden führte. Phenylmagnesiumbromid ergab bei der Einwirkung auf Carbopyrotritisäure-diäthylester einen Körper der Konstitution VIII, Methylmagnesiumjodid einen Körper der Konstitution VII. In Übertragung der bei Bezeichnung kondensierter Furan-Derivate gemachten Vorschläge müßte dem Körper VII die Bezeichnung [2.5-Dimethyl-furo]-2'.2'.5'.5'-tetramethyl-[tetrahydro-furan], dem Körper VIII die Bezeichnung [2.5-Dimethyl-furo]-2'.2'.5'.5'-tetraphenyl-[tetrahydro-furan] zukommen. Während Körper VIII in wohlausegebildeten Nadeln krystallisiert erhalten werden konnte, war das andere Derivat ein im Vakuum destillierbares Öl (Sdp. 107—109°), das sich nach längerem Stehen an der Luft schwach braun färbte.



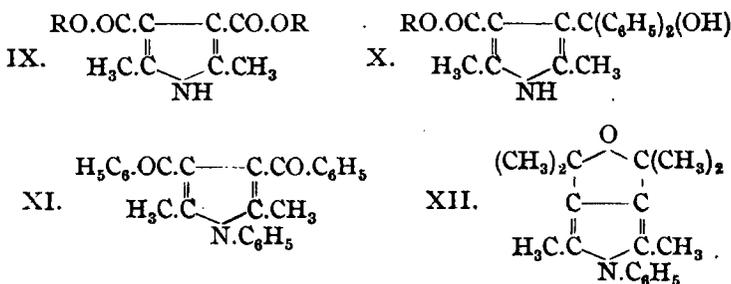
Im zweiten Teile meiner Untersuchung sollte nun darangegangen werden, die bei den Furan-Derivaten gemachten Erfahrungen auf ähnlich gebaute Pyrrol-Derivate zu übertragen. Der erste hier untersuchte Körper war der aus dem Diacetbernsteinsäure-diäthylester durch Einwirkung von Ammoniumacetat in Eisessig⁶⁾ leicht und in guter Ausbeute gewinnbare 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylester⁶⁾ (IX). Als einmal auch Diacetbernsteinsäure-diäthylester im Einschlußrohre mit wasserfreiem, verflüssigtem Ammoniak zur Reaktion gebracht wurde, konnte die nach der Knorr'schen Ringschlußmethode⁶⁾ sehr befriedigende Ausbeute bei weitem nicht erreicht werden. Im Einschlußrohre war es nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks zur Abscheidung einer intensiv blaugrün gefärbten Masse gekommen, aus der bei der weiteren Aufarbeitung nur sehr geringe Mengen an 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylester gewonnen werden konnten.

⁶⁾ B. 18, 303 [1885].

Wurde nun 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthyl-ester mit Phenyl-magnesiumbromid in Reaktion gebracht, dann konnte, obgleich ein beträchtlicher Überschuß dieses Körpers zur Anwendung gelangte (8 Mole), nur ein Körper in guter Ausbeute isoliert werden, der seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach der 2.5-Dimethyl-4-[diphenyl-oxy-methyl]-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester (X) sein mußte. Der erhaltene 2.5-Dimethyl-4-[diphenyl-oxy-methyl]-pyrrol-3-carbon-säure-äthylester ist ein Analogon zu einem vor kurzem von Hans Fischer beschriebenen und dargestellten Körper⁷⁾.

In der Fortführung der Untersuchung wurde nun die Annahme gemacht, daß bei der Einwirkung des Grignardschen Körpers neben einer etwa vorhandenen sterischen Behinderung die Anwesenheit der freien Iminogruppe des Pyrrols vielleicht das Hindernis für den doppelten Angriff gewesen sein mag. Es wurde deshalb aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester und Anilin der entsprechende 2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester⁸⁾ dargestellt und versucht, ihn der Einwirkung Grignardscher Reagenzien zu unterwerfen. Bei Anwendung von Phenyl-magnesiumbromid konnte aus dem Reaktionsgemisch ein alkali-unlöslicher Körper isoliert werden, dessen Zusammensetzung der Bruttoformel $C_{28}H_{21}O_2N$ entsprach, so daß für ihn mit allem Vorbehalt die Konstitution eines 2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-3.4-dibenzoyl-pyrrols (XI) in Betracht kommt.

Wurde nun Methyl-magnesiumjodid mit 2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester in Reaktion gebracht, dann konnte als Reaktionsprodukt ein Öl isoliert werden, das bei der Vakuum-Destillation bei 10 mm Druck den Sdp. 154⁰ zeigte und nach wiederholtem Fraktionieren zur Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung verwendet wurde. Die dabei erhaltenen Werte wiesen auf einen Körper der Konstitution XII hin. Es wäre das [2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-pyrrolo]-2'.2'.5'.5'-tetramethyl-[tetrahydro-furan]. Bei längerem Stehen färbt sich der anfangs farblose, wasserhelle Körper immer dunkler.



⁷⁾ H. 120, 267ff. [1922]. Um nicht in das Fischersche Arbeitsgebiet der Erforschung der Diphenyl-pyrrol-methan-Farbstoffe einzugreifen, wurde auf eine nähere Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers verzichtet, dies um so mehr, als durch die Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids nur ein einseitiger Angriff der Grignardschen Verbindung auf den 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester erfolgt war.

⁸⁾ B. 18, 303 [1885].

Beschreibung der Versuche.

Carbopyrotritorsäure-diamid⁹⁾.

3 g Carbopyrotritorsäure-diäthylester wurden in einem Einschlußrohr mit einem reichlichem Überschuß an verflüssigtem, wasserfreiem Ammoniak vereinigt und im Autoklaven eine Woche auf 50° erhitzt. Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich das Einschlußrohr von einer dunkelrotgelben Flüssigkeit erfüllt; es wurde nun in einer starken Kältemischung gekühlt, geöffnet und das überschüssige Ammoniak verjagt, wobei sich aus dem verbleibenden gelbroten Öle Krystalle abzuscheiden begannen. Nun wurde mit Äther angerieben, filtriert und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 0.5 g. Anfangs wurde aus Wasser umzukrystallisieren versucht; als aber auf diesem Wege nicht zu einem scharfen Schmelzpunkte zu gelangen war, wurde sublimiert und das aus feinen Nadeln bestehende Sublimat neuerdings aus Wasser umkrystallisiert. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in Ligroin. Im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen begann er bei 240° zu erweichen und schmolz bei 243—244° unter Zersetzung.

6.185 mg Sbst.: 11.97 mg CO₂, 2.94 mg H₂O. — 2.33 mg Sbst.: 0.324 ccm N (28°, 745 mm).

C₈H₁₀O₃N₂. Ber. C 52.68, H 5.53, N 15.41. Gef. C 52.80, H 5.32, N 15.42.

Als mit dem Carbopyrotritorsäure diamid die Verseifung der Amidgruppen nach Bouveault¹⁰⁾ in schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Natriumnitrit bewerkstelligt wurde, konnte nach zweimaligem Umfällen die reine Carbopyrotritorsäure gewonnen und durch den Schmp. 228° identifiziert werden¹¹⁾.

[2.5-Dimethyl-furo]-2'.2'.5'.5'-tetraphenyl-[tetrahydro-furan].

2.1 g Magnesium und 16 g Brom-benzol (5 Mole) wurden in 30 ccm absol. Äther zu einer Grignardschen Lösung vereinigt und unter Kühlung einer Kältemischung 4 g Carbopyrotritorsäure-diäthylester (1 Mol.), aufgelöst in 20 ccm absol. Äther, hinzutropfen gelassen, wobei eine milchige Trübung des Reaktionsgemisches auftrat, ohne daß es jedoch zu einer stärkeren Abscheidung eines festen Körpers kam. Zur Beendigung der Reaktion wurde nun noch 2 Stdn. im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, abkühlen gelassen und das Reaktionsgemisch mit 70 g Eis zersetzt und hierauf noch etwa 10 ccm konz. Salzsäure bis zur Lösung des bei der Zersetzung ausgeschiedenen festen Körpers hinzugefügt. Es wurde hierauf ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung und dann wiederholt mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde deshalb zur Befreiung von leicht flüchtigen und niedrig schmelzenden Substanzen (z. B. Diphenyl) mit Wasserdampf destilliert. Der Erfolg dieser Operation war, daß das Reaktionsprodukt beim Erkalten zu fester Konsistenz erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde es zweimal in siedenden Eisessig gelöst, filtriert und in die siedende Lösung solange Wasser zutropfen gelassen, bis eine schwache Trübung aufzutreten begann. Beim Abkühlen fiel der Körper nun krystallinisch in schiefwinkligen Tafeln aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmp. 199° nach

⁹⁾ Bei der Ausführung der Amidierungsversuche wurde ich von Hrn. H. Machon unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

¹⁰⁾ Bl. [3] 9, 370 [1893]; B. 32, 1118 [1899]. ¹¹⁾ B. 17, 2864 [1884].

vorhergehender Sinterung zeigten. Er war leicht löslich in der Kälte in Äther, Essigester, Eisessig und Benzol, in heißem Alkohol und sehr wenig löslich in Ligroin. In konz. Schwefelsäure löste er sich mit scharlachroter Farbe.

6.32 mg Sbst.: 20.24 mg CO₂, 3.61 mg H₂O. — 6.30 mg Sbst.: 20.10 mg CO₂, 3.36 mg H₂O. — 0.1065 g Sbst. in 21.45 g Benzol: Δ = 0.058°. C₃₂H₂₆O₂. Ber. C 86.84, H 5.93, M.-G. 442. Gef. C 87.16, 87.04, H 6.38, 5.96, M.-G. 436

[2.5-Dimethyl-furo]-2'.2'.5'.5'-tetramethyl-[tetrahydro-furan].

7.2 g Magnesium wurden mit 40 g Jodmethyl (5 Mole) in 50 ccm absol. Äther zu einer Grignardschen Lösung vereinigt, die nach dem Einkühlen in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung tropfenweise mit einer Lösung von 10.5 g Carbopyrotitarsäure-diäthylester (1 Mol.) in 10 ccm absol. Äther versetzt wurde. Es bildete sich dabei unter schwacher Grünfärbung der Lösung ein Niederschlag, der, als das Reaktionsgemisch 2 Stdn. am Wasserbade und Rückflußkühler erhitzt wurde, wieder in Lösung ging. Nach dem Erkaltenlassen wurde das Reaktionsgemisch mit 100 g Eis zersetzt, mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde zuerst mit Natriumthiosulfat-Lösung, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das bei der Vakuum-Destillation bei 9 mm Druck zwischen 107—109° ein farbloses, leicht bewegliches Destillat ergab, das sich bei längerem Stehen gelbbraun verfärbte. Mit konz. Schwefelsäure gab es eine charakteristische dunkelpurpurrote Färbung. Es ist wasser- und alkali-unlöslich.

7.79 mg Sbst.: 21.25 mg CO₂, 6.07 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.20, H 9.33. Gef. C 74.42, H 8.72.

Mol.-Gew.-Bestimmungen nach Bleyer-Cohn in Anilin-Dampf: 27.4 mg Sbst. ergaben eine Druckerhöhung von 15.35 mm. — 23.45 mg Sbst. ergaben eine Druckerhöhung von 13.0 mm.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 187.4, 189.4.

2.5 Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylester.

5 g Diacetbernsteinsäure-diäthylester¹²⁾ wurden in einem Einschlußrohr mit überschüssigem wasserfreiem verflüssigten Ammoniak vereinigt und im Autoklaven eine Woche lang auf 50° erhitzt. Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich das Bombenrohr von einer dunkelvioletten Flüssigkeit erfüllt. Es wurde nun in einer starken Kältemischung gekühlt, geöffnet und das nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks hinterbleibende dunkelviolette Öl im Exsiccator eingedunstet, wobei sich Krystalle darin auszuscheiden begannen, bis es schließlich zu einer zähen, dunklen, von Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Beim Aufnehmen mit einer reichlichen Menge Äther blieben die dunkelviolett gefärbten Anteile ungelöst, während aus der nur schwach gefärbten ätherischen Lösung beim Eindunsten sich die eisblumenartigen Krystalle des 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylesters

¹²⁾ B. 27, 1161 [1894]. Bemerkenswert erscheint die Beobachtung, daß es in einem Falle gelang, den Diacetbernsteinsäure-diäthylester bei rascher Destillation im Vakuum bei 15 mm zu destillieren. Die in der Vorlage sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Diacetbernsteinsäure-diäthylester.

6.51 mg Sbst.: 13.41 mg CO₂, 4.09 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 55.88, H 7.00. Gef. C 56.14, H 7.02.

ausschieden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 98—99° zeigten¹³⁾.

3.39 mg Sbst.: 0.188 ccm N (28°, 747 mm). — $C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. N 5.85. Gef. N 6.10.

2.5-Dimethyl-4-[diphenyl-oxy-methyl]-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester.

2.8 g Magnesium wurden mit 25 ccm absol. Äther und 17 g Brom-benzol (8 Mole) zu einer Grignardschen Lösung vereinigt, zu der nach Einkühlung in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung 3 g feinpulverisierter 2.5-Dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester in kleinen Portionen hinzugefügt wurde. Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt dabei von Dunkelgrau nach Rotbraun um. Nach 2-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler trat Auflösung des anfangs ausgefallenen Niederschlags unter intensiver Dunkelrotfärbung des Reaktionsgemisches auf. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 g Eis zersetzt, was einem Farbumschlag von Dunkelrot nach Gelbgrün zur Folge hatte. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Eisessig angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verjagen des Äthers konnte neben viel Schmierien die Ausscheidung einer krystallisierten Substanz beobachtet werden; die bei vorsichtigem Eindunsten ausfallenden Krystalle wurden abfiltriert und mit verd. Alkohol gewaschen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Körper in nadelförmigen, zu kleinen Drusen vereinigten Krystallen gewonnen werden, die nach dem Trocknen im Vakuum folgenden Schmp. zeigten: bei 185° trat Gelbfärbung auf, bei 189° schmolz der Körper zu einer dunkelroten Flüssigkeit, um sich bei 192° unter Gasentwicklung zu zersetzen. Er war leicht löslich in kaltem Essigester, Aceton, in heißem Alkohol, Benzol, Äther, schwer löslich in heißem Ligroin. In Eisessig und in konz. Schwefelsäure löste er sich mit dunkelroter Farbe.

5.89 mg Sbst.: 16.40 mg CO_2 , 3.52 mg H_2O . — 6.16 mg Sbst.: 17.06 mg CO_2 , 3.81 mg H_2O . — 6.00 mg Sbst.: 16.69 mg CO_2 , 3.61 mg H_2O . — 3.10 mg Sbst.: 0.1176 ccm N (24°, 748 mm). — 3.58 mg Sbst.: 0.1313 ccm N (28°, 738 mm). — 3.32 mg Sbst.: 0.1274 ccm N (28°, 738 mm). — 0.1064 g Sbst. in 21.70 g Benzol: $\Delta = 0.070^\circ$.

$C_{22}H_{23}O_3N$.

Ber. C 75.62,

H 6.64,

N 4.01,

Mol.-Gew. 348.

Gef. „ 75.96, 75.56, 75.89, „ 6.68, 6.45, 6.73, „ 4.29, 4.03, 4.22, „ 356.

Reaktion des 2.5-Dimethyl-N-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylesters mit Phenyl-magnesiumbromid.

2.1 g Magnesium wurden mit 14.5 g Brom-benzol (7 Mole), aufgelöst in 35 ccm absol. Äther, zu einer Grignardschen Lösung vereinigt, und unter Kühlung in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung 4.6 g 2.5-Dimethyl-N-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester (1 Mol.), aufgelöst in 20 ccm absol. Äther, hinzugefügt. Die dunkelgrün-gelbe Lösung des Phenyl-magnesiumbromids färbte sich im Verlaufe des nun 2 Stdn. am Rückflußkühler fortgesetzten Erhitzens tiefdunkel-purpurrot. Nach dem Erkalten wurde nun auf 60 g zerstoßenes Eis gegossen, mit 20 ccm Eisessig angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht färbte sich dabei tief purpurrot. Beim Übergießen aus dem Zersetzungsgefäß in den Scheidetrichter schlägt die Farbe über Gelbrot, Gelbgrün in ein tiefes Smaragdgrün um, das aber in

¹³⁾ B. 18, 300 [1885].

kurzer Zeit einem weit weniger intensiven und leuchtendem Farbton Platz macht, der nunmehr erhalten bleibt. Die ätherische Lösung wurde nun eingedampft, der verbleibende ölige Rückstand unter Wasserzusatz mit Wasserdampf destilliert, wobei er sich braungelb färbte und beim Erkalten starre Konsistenz annahm. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5.5 g. Gereinigt konnte der Körper unter großen Verlusten nur dadurch werden, daß mit Äther die dunklen, in Äther leicht löslichen Verunreinigungen herausgewaschen wurden; schließlich resultierte nur ein schwach grünstichiger Körper, der durch Umkrystallisieren aus verd. Eisessig in farblose, stark lichtbrechende, nadelförmige Krystalle verwandelt werden konnte, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° den Schmelzpunkt 206–207° zeigten.

7.28 mg Sbst.: 21.89 mg CO₂, 3.52 mg H₂O. — 4.475 mg Sbst.: 0.1568 ccm N (18°, 748 mm). — 2.44 mg Sbst.: 0.0834 ccm N (18°, 734 mm). — 0.0800 g Sbst in 21.69 g Benzol: Δ = 0.050°.

C₂₂H₂₁O₂N. Ber. C 82.28, H 5.58, N 3.72, Mol.-Gew. 379.
Gef. „ 82.05, „ 5.41, „ 3.92, 3.76, „ 376.2.

Reaktion von 2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylester mit Methyl-magnesiumjodid.

4.7 g Magnesium wurden mit 27.66 g Jodmethyl (6 Mole), das in 25 ccm absol. Äther aufgelöst war, zu einer Grignardschen Lösung vereinigt und unter Kühlung mit 9 g des 2.5-Dimethyl-*N*-phenyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-diäthylesters (1 Mol.), aufgelöst in 30 ccm absol. Äther, versetzt. Nach 2-stdg. Erhitzen im Wasserbade und am Rückflußkühler wurde nach dem Abkühlen auf 100 g Eis gegossen, der gebildete Niederschlag mit Eisessig zersetzt und die nach dem Ausäthern erhaltene ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein dunkelgrünes Öl, das nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum bei 10 mm Druck bei 145° als farbloses Destillat übergeht. Bei längerem Stehen trat jedoch Dunkelfärbung auf.

7.32 mg Sbst.: 21.45 mg CO₂, 5.86 mg H₂O. — 7.70 mg Sbst.: 22.60 mg CO₂, 6.18 mg H₂O. — 5.89 mg Sbst.: 0.308 ccm N (31°, 743 mm).

C₁₈H₂₃ON. Ber. C 80.30, H 8.64, N 5.29.
Gef. „ 79.95, 80.07, „ 8.86, 8.98, „ 5.60.

Mol.-Gew.-Bestimmungen nach Bleyer-Cohn (Naphthalin als Heizflüssigkeit): 16.35 mg Sbst. ergaben eine Druckzunahme von 75 mm. — 14.75 mg Sbst. ergaben eine Druckzunahme von 69 mm.

Ber. Mol.-Gew. 269. Gef. Mol.-Gew. 259.5, 254.4.