

0.1546 g Sbst.: 0.2857 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 19.7 ccm N (15.5°, 738 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (404.2). Ber. C 50.47, H 3.99, N 13.86. Gef. C 50.41, H 3.53, N 13.87.

Die *N*-Aryl- $\alpha$ -pyrrolidone lösen sich glatt in kalten konz. Mineralsäuren und werden aus solchen Lösungen durch Wasserzusatz unverändert wieder gefällt. Selbst kurzes Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure ruft keine wesentliche Veränderung hervor. Gegen Permanganat sind sie in heißer wäßriger Lösung so gut wie beständig.

**190. William Küster, Ernst Brudi und G. Koppenhöfer: Über die 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[vinyl- $\omega$ ,  $\omega$ -dicarbonsäure] und die -2-[vinyl- $\omega$ -carbonsäure].**

[Aus d. Laborat. für Organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]  
(Eingegangen am 31. März 1925.)

Solange das Vorhandensein zweier Vinyl- an zwei der Pyrrol-Kerne des Hämin-Moleküls für wahrscheinlich gehalten wurde, erschien es nicht uninteressant, an weniger kompliziert aufgebauten, zunächst an einkernigen Pyrrol-Derivaten, die ein Vinyl als Seitenkette führten, die Anlagerung von Halogen oder von Halogenwasserstoff zu studieren. Es zeigte sich aber, daß das zunächst ins Auge gefaßte 2-Vinyl-3.5-dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol ein äußerst labiler Stoff sein muß, den im reinen Zustande zu gewinnen nicht leicht gelingen wird. Wir haben daher die Mono- und die Dicarbonsäure dieses Pyrrol-Derivats, sowie deren Ester einer Untersuchung in der erwähnten Richtung unterzogen.

Beide Säuren bilden sich nebeneinander bei der Kondensation von 2-Formyl-3.5-dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol mit Malonsäure unter dem Einfluß von alkoholischem Ammoniak. Ihre Trennung gelang in Form der Kaliumsalze, denn das der einbasischen Säure erwies sich als völlig unlöslich in Alkohol, während das Kaliumsalz der zweibasischen Säure, wenn auch schwer, löslich war. Höchst wahrscheinlich erfolgt die Kondensation seitens der Malonsäure hierbei in Form des sauren Ammoniumsalzes, so daß es nur teilweise zur Abspaltung von Kohlendioxyd kommen kann. Daß diese nicht vollständig wird, dürfte darin begründet sein, daß das Stickstoffatom des Pyrrols in Beziehung zum zweiten Carboxyl treten kann. Dies geht aus der Möglichkeit intramolekularer Wasserabspaltung beim sauren Methylester hervor. Das Produkt zeigt keinen Schmelzpunkt und läßt sich anscheinend glatt nitrieren, weist also dem Pyrokoll ähnliche Eigenschaften auf. Das unter ähnlichen Bedingungen, d. h. durch langes Kochen der Dicarbonsäure in alkoholischer Lösung erhaltene Äthylderivat schmolz dagegen bei 183°, veränderte sich dabei nicht, verlor auch bei stärkerem Erhitzen kein Kohlendioxyd. Ein Austritt von Wasser war bei seinem Entstehen nicht erfolgt, wie die Analyse bewies, und doch wies es keine sauren Eigenschaften auf. Es muß also wohl eine betain-artige Bindung in ihm angenommen werden.

Ganz andere Eigenschaften, obgleich dieselbe Zusammensetzung, zeigte nun der aus dem primären Silbersalz der Dicarbonsäure durch Umsetzung mit Bromäthyl gewonnene saure Äthylester, und dieser wieder unterschied sich in seinem Verhalten scharf von dem unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit Jodmethyl dargestellten sauren Methylester. Letzterer spaltet,

wenige Grade über seinen Schmelzpunkt (161<sup>0</sup>) erhitzt, glatt Kohlendioxyd ab und liefert dabei den Ester der einbasischen Säure, der auch aus dem Silbersalz derselben zu erhalten war, während die sonst üblichen Verfahren zur Estergewinnung versagten, indem z. B. selbst bei Zimmertemperatur mit Alkohol-Salzsäure Verharzung eintrat. Der analog gewonnene saure Äthylester verliert erst 60<sup>0</sup> über seinem Schmelzpunkt (114<sup>0</sup>) Kohlendioxyd, und zugleich tritt weitere Zersetzung ein. In ihm scheint daher im Gegensatz zum Methylester bereits eine Beziehung des freien Carboxyls zum Pyrrol-Stickstoff zu bestehen, was, da geometrische Isomerie vorliegen kann, mit verschiedener räumlicher Anordnung begründet erscheint. Ferner unterscheiden sich die sauren Ester durch die Salzbildung mit Ammoniak. Der Methylester reagierte beim Einleiten von Ammoniakgas in seine benzoische Lösung sofort, es fiel das Ammoniumsalz der Methylestersäure aus; beim Äthylester trat keine Fällung ein, erst nach 6-stdg. Stehen bildete sich eine leichte Trübung, die sich schließlich zu einem geringen Niederschlag verdichtete. Auch im Äußern weisen beide Ester bemerkenswerte Unterschiede auf. Beide besitzen zwar die gleiche kanariengelbe Farbe und sind in 96-proz. Alkohol nur in der Hitze löslich, beide kristallisieren in dünnen Nadelchen, die des Äthylesters können aber völlige Verfilzung aufweisen, so daß sie wie ein Gewebe zusammenhängen und sich demzufolge in dünnster Schicht mit der Pinzette abheben lassen, eine Eigenschaft, die dem sauren Methylester abgeht<sup>1)</sup>.

Für die Herstellung größerer Mengen der zweibasischen Säure erwies sich die angegebene Art der Kondensation nicht als zweckmäßig. Es zeigte sich, daß die besten Resultate bei Verwendung von Diäthylamin und Malonsäure in siedend alkoholischer Lösung erzielt wurden. Das sekundäre Silbersalz der Säure gibt dann mit Bromäthyl den Diäthylester, der sich mit dem von H. Maurer<sup>2)</sup> erhaltenen als identisch erwies.

Die Herstellung eines Vinyl-pyrrols scheiterte daran, daß die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen der „Acrylsäure“ über den Schmelzpunkt auch im Vakuum mit völliger Zersetzung einherging, das Malonsäure-Derivat schmolz im Schwefelsäurebad bei 205<sup>0</sup> unter lebhafter Kohlen-säure-Entwicklung, dabei wurde der typische Geruch nach Dimethyl-pyrrol wahrgenommen. Es hinterbleibt eine dunkelbraune, glasige Masse, die in Alkalien unlöslich ist, von Äther nicht, wohl aber von Alkohol und Aceton leicht gelöst wird, aus diesen Lösungen aber nur wieder als rotbraunes Harz herauskommt. Das Erhitzen im Vakuum führte zu ähnlichen Erscheinungen.

Es wurden daher Versuche über die Anlagerungsfähigkeit der Vinyl- an den Säuren selbst angestellt. Dabei zeigte es sich, daß das Malonsäure-Derivat unter dem Einfluß von Bromwasserstoff-Eisessig lediglich Kohlendioxyd verlor und in die Acrylsäure überging, ein Befund, der in Anbetracht der Überführbarkeit des achtbasischen Uro- in das vierbasische Koproporphyrin, welche unter ähnlichen Bedingungen vonstatten ging, von Wichtigkeit ist<sup>3)</sup>. Eine Anlagerung von Bromwasserstoff an die „Acrylsäure“ gelang nicht, da sie bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig verharzte. Wohl aber findet eine Aufnahme von Brom statt, wenn man die Monocarbonsäure in eine Atmosphäre von Bromdämpfen bringt, wobei sie

<sup>1)</sup> Sie ist auch nicht bei allen Präparaten des sauren Äthylesters beobachtet worden.

<sup>2)</sup> B. 56, 2478 [1923].    <sup>3)</sup> H. Fischer, H. 97, 116 [1916].

sich in wenigen Stunden tief-violett färbt. Wird dann der Bromüberschuß im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes entfernt, so hinterbleibt, nach dem Bromgehalt zu urteilen, die 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[ $\alpha,\omega$ -dibrom-äthyl- $\omega$ -carbonsäure], wie die Färbung erweist, aber im nicht reinen Zustande. Eine Reinigung gelang nicht, da die Säure sehr rasch Bromwasserstoff abspaltet. Bei 82° scheint diese Abspaltung ein Molekül zu betragen; da aber der Rückstand bei 300° noch nicht schmilzt, dürften an der Abgabe mehrere Moleküle beteiligt sein. Ganz ähnlich verhält sich der Ester des Malonsäure-Derivats, der in Chloroform-Lösung Brom addiert, sofort aber auch Bromwasserstoff abspaltet. Auch hierbei entstehen wohl polymere Stoffe, die nur als dunkelrote Harze isoliert werden konnten. Nach Monaten hatte sich allerdings an der Oberfläche des Harzes eine haardünne Krystallschicht gebildet, die Tetraederformen erkennen ließ, zur Untersuchung aber nicht ausreichte.

Zu einem besseren Resultat führte die Addition von Jod an den Ester der Dicarbonsäure, die in ätherischer Lösung im grellen Sonnenlicht vor sich ging. Der 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[ $\alpha,\omega$ -dijod-äthyl- $\omega,\omega$ -dicarbonsäure-ester] scheidet sich aus der Lösung in großen bernsteingelben Quadern ab, die scharf bei 175° schmelzen. Das aufgenommene Jod wird aus der ätherischen Lösung des Stoffes durch Thiosulfat vollständig herausgenommen, beim Kochen der alkoholischen Lösung wird das Jod anscheinend durch Äthoxyl ersetzt, was aus der Analyse des harzigen Einwirkungsproduktes entnommen werden kann.

Was die Reduktion der ungesättigten Säuren betrifft, so wurde die der Dicarbonsäure mit Natrium-amalgam in guter Ausbeute erreicht. Es gelang aber bisher noch nicht, die reduzierte Säure völlig farblos und in gut krystallisiertem Zustand zu erhalten. Nach fünfmaliger Umkrystallisation wurde der Schmelzpunkt der in schwach grünlichgelben Nadeln krystallisierenden Säure bei 232° gefunden, wobei lebhaftes Gasentwicklung auftritt (H. Maurer fand 218°<sup>4)</sup>). Hierbei wird das Propionsäure-Derivat erhalten, aber nur mit 28% Ausbeute. Zur Darstellung dieser Säure eignet sich daher besser die direkte Reduktion der „Acrylsäure“, die in alkalischer Lösung mit Natrium-amalgam in einer Ausbeute bis zu 90% zum Ziele führt.

### Beschreibung der Versuche.

A. Ein inniges Gemisch von 10 g 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formyl-pyrrol<sup>5)</sup> (I) und 10 g Malonsäure wird mit 100 ccm alkoholischer Ammoniak-Lösung (bei -10° gesättigt) übergossen und unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Nach Zusatz von 50, 30, 20 ccm des ammoniakalischen Alkohols wird das Eindampfen noch dreimal wiederholt. Man erhitzt noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem siedenden Wasserbade, nimmt den Rückstand in warmer 5-proz. Natronlauge auf, filtriert nach dem Erkalten vom überschüssigen Aldehyd<sup>6)</sup> und fällt das Filtrat mit verd. Schwefelsäure. Ausbeute aus 35,2 g Aldehyd: 30,5 g Roh-Säure. Sie wird auf 10 g mit einer Lösung von 5 g Kalilauge in 300 ccm absol. Alkohol

<sup>4)</sup> Er wurde auch nach der Reduktion und Verseifung des sauren Äthylesters beobachtet.

<sup>5)</sup> H. Fischer und Zerweck, B. 55, 1942 [1922].

<sup>6)</sup> Der Aldehyd kann nach Umkrystallisation aus 50-proz. Alkohol wieder eingesetzt werden.

2 Stdn. geschüttelt, die Lösung filtriert und der Rückstand gründlich mit Alkohol ausgelaugt. Aus einer wäßrigen Lösung fällt die Säure auf Zusatz von verd. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion (Kongopapier) als dicke Gallerte aus, läßt sich durch Faltenpapier filtrieren und wird mit Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen, im Vakuum getrocknet. Die feuchte Säure färbt sich schon bei 40° dunkelbraun. Hier liegt die 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-acrylsäure (II) vor. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden, da sie in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien völlig unlöslich ist mit Ausnahme von heißem Eisessig oder heißer Ameisensäure, wodurch aber Zersetzung eintritt. Es ist ein grüngelber, amorpher Stoff, der unscharf bei 265° ohne Gasentwicklung, aber unter starker Dunkelfärbung schmilzt. Die Ausbeute beträgt 86% der Roh-Säure nach viermaligem, 57% nach einmaligem Abdampfen.

11.26 mg Sbst.: 0.57 ccm N (19°, 746 mm). — 11.05 mg Sbst.: 10.59 mg AgJ. — 10.14 mg: 9.83 mg AgJ (nach Zeisel).

$C_{12}H_{15}O_4N$ . Ber. N 5.91,  $C_2H_5$  12.25. Gef. N 5.94,  $C_2H_5$  11.86, 11.99.

Das Silbersalz wurde aus dem alkohol-unlöslichen Kaliumsalz durch Umsetzung mit etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat gewonnen. Es fällt als grüngelber, käsiger Niederschlag aus, wird mit Alkohol ausgelaugt, dann mit Äther und im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0.0943 g Sbst.: 0.0397 g AgCl. —  $C_{12}H_{14}O_4NAg$ . Ber. Ag 31.31. Gef. Ag 31.62.

Je 1.3 g des Silbersalzes werden mit Bromäthyl bzw. mit Jodmethyl 4 Stdn. in Xylol-Lösung am Rückflußkühler gekocht, die Lösung filtriert, das Xylol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in ätherischer Lösung mit Tierkohle gekocht und schließlich aus wenig 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Beide Ester krystallisieren in feinen, gelborange-stichigen Nadelchen. Der Äthylester schmilzt bei 155—157°.

9.66 mg Sbst.: 16.55 mg AgJ. — 11.08 mg Sbst.: 19.40 mg AgJ.

$C_{14}H_{19}O_4N$ . Ber.  $C_2H_5$  21.91. Gef.  $C_2H_5$  21.20, 21.66.

Schmelzpunkt des Methylesters 179—181°.

B. Die 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[vinyl- $\omega$ ,  $\omega$ -dicarbonsäure] (III) ist als Kaliumsalz in den alkoholischen Filtraten von II (vergl. bei A) enthalten. Sie werden mit Kohlendioxyd gesättigt, vom Carbonat filtriert und der Alkohol bis auf 30 ccm abdestilliert, worauf mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure gefällt wird. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum. Die so erhaltene Säure ist schon sehr rein (Schmp. 198—200°, unter Abspaltung von Kohlendioxyd) und läßt sich aus warmem Eisessig (0.5:20 ccm) umkrystallisieren, wobei nur geringe Zersetzung (bordeauxrote Farbe) eintritt. Beim Kochen der eisessigsuren Lösung tritt völlige Zersetzung ein. Eine unreine Säure (Schmp. 193—195°) zersetzt sich schon beim Erwärmen mit Eisessig. Die reine Säure bildet prachtvolle, seideglänzende, hellgrüne Krystalle von Rechteck-Form; der Schmp. liegt bei 199—200°; bei 202° tritt Kohlensäure-Abspaltung ein.

0.0932 g Sbst.: 0.1904 g  $CO_2$ , 0.0421 g  $H_2O$ . — 13.18 mg Sbst.: 0.595 ccm N (14°, 733 mm). — 8.52 mg Sbst.: 6.89 mg AgJ (nach Zeisel). — 4.3 mg Sbst. in 149.4 mg Camphor:  $\Delta = 4^\circ$ . — 3.6 mg Sbst. in 161.5 mg Camphor:  $\Delta = 3^\circ$ .

$C_{13}H_{18}O_6N$ . Ber. C 55.50, H 5.38, N 4.98,  $C_2H_5$  10.33, Mol.-Gew. 281.20.

Gef. „ 55.73, „ 5.06, „ 5.18, „ 10.00, „ 288, 297.

Mit besserer Ausbeute läßt sich die Säure durch 24-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g des Aldehyds I und 5 g Malonsäure in 150 ccm absol. Alkohols unter Zusatz von 3 ccm Diäthylamin erhalten. Die nach dem Erkalten ausgefallene Säure wird filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet<sup>7)</sup>. Das alkoholische Filtrat enthält noch einen Teil der Säure an die Aminbase gebunden. Zur Gewinnung destilliert man den Alkohol ab und fällt nach dem Verdünnen mit Wasser mit verd. Schwefelsäure. Essigsäure fällt nicht vollständig. Die Ausbeute beträgt bis 102% der eingesetzten Aldehydmenge, das Rohprodukt schmilzt bei 192°. Vor dem Umkrystallisieren aus warmem Eisessig ist daher eine Umfällung nötig, bis der Schmp. 197—199° erreicht ist.

Das sekundäre Silbersalz ließ sich nur aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten. Zu dessen Darstellung leitet man in die Chloroform-Suspension der Säure Ammoniakgas unter Kühlung ein, läßt 24 Stdn. stehen, filtriert, trocknet im Vakuum, löst in Wasser, filtriert von nicht umgesetzter Säure ab und fällt durch tropfenweises Eintragen von Silbernitrat. Der grüngelbe, flockige Niederschlag wird mit kaltem Wasser, heißem Alkohol und mit Äther gewaschen, sodann im Vakuum getrocknet.

0.1716 g Silbersalz: 0.1000 g AgCl. —  $C_{13}H_{13}O_6NAg_2$ . Ber. Ag 43.59. Gef. Ag 43.86.

1.2 g des Salzes gaben bei fünfständigem Kochen mit 50 ccm Benzol und 2 g Bromäthyl, von dem von Stunde zu Stunde wieder etwas zugefügt wurde, den Diäthylester der Säure (Schmp. 84—85°), der auch durch Kondensieren von 3 g des Aldehyds mit 2.6 g Malonester, die sich beim eintägigen Erhitzen in 150 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 1 g Diäthylamin vollzieht, mit einer Ausbeute von 92%<sup>8)</sup>, bezogen auf den Aldehyd, erhalten wird. Goldgelbe, verfilzte Nadeln aus 60-proz. Alkohol, Schmp. 86° bis 87°.

17.11 mg Ester: 35.01 mg AgJ. —  $C_{17}H_{23}O_6N$ . Ber.  $C_2H_5$  25.84. Gef.  $C_2H_5$  25.32.

Eine Lösung des Dinatriumsalzes erhält man durch kurzes Schütteln der Säure mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge, Filtration und Waschen des Rückstandes mit Alkohol, bis er alkali-frei ist, worauf das Salz in Wasser gelöst wird, während nicht umgesetzte Säure zurückbleibt. Die gelbe, braun-stichige Lösung gibt mit Erdalkalisalzen gelblich-braune, mit Zinkvitriol und Cadmiumacetat gelbe, mit Kupfersulfat grüngelbe, mit Nickelsulfat hellgrüne, flockige Fällungen.

Zur Darstellung des primären Silbersalzes löst man 2 g der Dicarbonsäure in einem geringen Ammoniak-Überschuß auf<sup>9)</sup>, setzt tropfenweise stark verdünnte Salpetersäure hinzu, bis eben etwas Säure ausfällt, filtriert und fällt das Filtrat mit Silbernitrat aus. Der grüngelbe Niederschlag wird

<sup>7)</sup> Beim Auswaschen mit Wasser geht die Säure kolloid durchs Filter, läßt sich aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure koagulieren und dispergiert dann mit Wasser nicht mehr. Überhaupt scheint die Dicarbonsäure, wie auch die Monocarbonsäure zur Bildung hochmolekularer Aggregate befähigt zu sein. Trocknet man die wasserfeuchten Säuren, solange ihnen Spuren von Mineralsäuren anhängen, bei 40—50°, so färben sie sich braun, nach dem Lösen in Alkalien, Fällen durch Mineralsäuren und vorsichtigem Trocknen werden sie wieder gelbgrün bzw. hellgrün.

<sup>8)</sup> Bei Verwendung von Methylamin betrug die Ausbeute nur 68%.

<sup>9)</sup> Erwärmen muß vermieden werden, da die Säure und auch die „Acrylsäure“ gegen Alkalien sehr empfindlich ist. Es tritt Abspaltung des Aldehyds I dabei ein.

mit kaltem Wasser, heißem Alkohol und mit Äther gewaschen, sodann im Vakuum getrocknet. Er liefert beim 5-stdg. Kochen mit einem Überschuß von Bromäthyl in Benzol-Lösung den sauren Ester, der in kaltem 96-proz. Alkohol nahezu unlöslich ist, sich aber beim Erwärmen leicht löst und dann in langen, völlig verfilzten, seideglänzenden Nadeln auskrystallisiert, die wie ein Gewebe zusammenhängen. Er schmilzt bei  $114^{\circ}$  und zersetzt sich erst bei  $174^{\circ}$  total. So hinterblieben nach Erhitzen von 0.38 g im Reagierglase im Schwefelsäurebad auf  $178^{\circ}$  ein hellgelbes, durchsichtiges Öl mit scharfem Geruch, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

11.95 mg des sauren Äthylesters: 17.77 mg AgJ.

$C_{16}H_{19}O_6N$ . Ber.  $2C_2H_5$  18.79. Gef.  $2C_2H_5$  18.40.

Der primäre Methylester wird analog dem Äthylester gewonnen und gleicht letzterem in der Farbe und den Löslichkeitsverhältnissen, beide sind z. B. in 80-proz. Alkohol auch heiß unlöslich, doch weist die Methylestersäure keine Verfilzung ihrer Krystalle auf, und beim Einleiten von Ammoniak in ihre Lösung in Benzol fällt sofort ein Ammoniumsalz aus. Der Schmelzpunkt liegt bei  $161^{\circ}$ . Beim Erhitzen von 0.4 g im Schwefelsäurebad war die Kohlensäure-Abspaltung bei  $167^{\circ}$  bereits vollständig. Der erkaltete Rückstand wurde aus 50-proz. Alkohol in feinen, orangegelben Nadeln vom Schmp.  $180^{\circ}$  erhalten. Die Estersäure war also in den Ester der Acrylsäure (vergl. bei A) übergegangen, die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes ergab denn auch keine Depression.

Bei der Wiederholung der Versuche gelangte Hr. Koppenhöfer zu folgenden Resultaten: Das wie angegeben dargestellte primäre Silbersalz erwies sich nach der Analyse zu urteilen als rein.

0.1394 g Sbst. (im Vakuum): 0.2046 g  $CO_2$ , 0.0487 g  $H_2O$ , 0.0390 g Ag.

$C_{18}H_{14}O_4NAg$  (388.07). Ber. C 40.22, H 3.64, Ag 27.80. Gef. C 40.14, H 3.92, Ag 28.06.

Eine Umsetzung unter den von Brudi eingehaltenen Bedingungen trat mit den Halogenalkylen nicht ein, auch nicht, als das Benzol durch Xylol ersetzt wurde. Es gelang aber, die Brudischen Ester mit all ihren Eigenschaften zu erhalten, als die Umsetzung im Rohr in Benzol-Lösung bei der Temperatur des siedenden Wasserbads während 10 Stdn. durchgeführt wurde. Die Ausbeute betrug 70% des eingesetzten Silbersalzes.

Saurer Äthylester, sternförmige Krystalle. Schmp.  $114^{\circ}$ , Zers.-Pkt.  $174^{\circ}$ .

0.2340 g Sbst.: 0.4981 g  $CO_2$ , 0.1311 g  $H_2O$ . — 3.4 mg Sbst.: 5.13 mg AgJ.

$C_{15}H_{19}O_6N$ . Ber. C 58.22, H 6.195,  $2C_2H_5$  18.79. Gef. C 58.05, H 6.27,  $2C_2H_5$  18.67.

Saurer Methylester: Feine Nadeln. Schmp.  $161^{\circ}$ , Zers.-Pkt.  $163^{\circ}$ .

0.1740 g Sbst.: 0.3617 g  $CO_2$ , 0.0936 g  $H_2O$ . — 3.52 mg Sbst.: 5.5 mg AgJ.

$C_{14}H_{17}O_6N$ . Ber. C 56.92, H 5.81,  $CH_3$  5.09 +  $C_2H_5$  9.84 = 14.93.

Gef. „ 56.70, „ 6.02, 14.67.

Kocht man 2 g der Dicarbonsäure mit 200 ccm absol. Äthylalkohol 60 Stdn. am Rückflußkühler, so scheiden sich nach dem Erkalten prächtig ausgebildete, kompakte, gelbe Prismen aus, die bei  $183^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen und selbst bei  $280^{\circ}$  noch keine Kohlendioxyd-Entwicklung zeigen. Die alkoholische Lösung reagiert nicht sauer. Es muß im Hinblick auf die Analyse, welche Isomerie mit dem sauren Äthylester ergab, Betain-Bindung angenommen werden. Eine Sprengung derselben mit Salzsäure gelang nicht.



Chloroform-Lösung sofort erfolgt, aber auch sofort von Bromwasserstoff-Abspaltung begleitet ist, wodurch sich dann harzige Stoffe bilden.

Zur Darstellung des Jod-Additionsproduktes wurden 1.6 g des Diäthylesters von III in absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge Jod (1.2 g) in 50 ccm Äther versetzt. Beim Stehen in möglichst grellem Sonnenlicht begannen sich in einigen Tagen Krystalle an den Wänden der dickwandigen, sorgfältig verschlossenen Glasstopfenflasche abzusetzen, deren Menge nach 4 Wochen nicht mehr zuzunehmen schien. Es wurde daher die ätherische Lösung abgossen — sie hinterließ beim Einengen keine Krystallisation — und die in einer Ausbeute von 47.1% erhaltenen bernsteingelben Quadern mit Äther und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Pulver der Krystalle ist fast farblos. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die Analyse erwies die Aufnahme von 2 Atomen Jod, so daß der Stoff als 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[äthyl- $\alpha$ , $\omega$ -dijod- $\omega$ , $\omega$ -dicarbonsäureester] anzusprechen ist.

0.1523 g Sbst.: 0.1215 g AgJ. —  $C_{17}H_{23}O_6NJ_2$ . Ber. J 42.94. Gef. J 43.12.

Der Stoff löst sich in Alkohol, beim Kochen wird die Lösung sauer, und es scheint Jod zweimal gegen das Äthoxyl ausgetauscht zu werden, doch wurde das Produkt nicht krystallisiert erhalten.

0.07 mg Sbst.: 24.46 mg AgJ. —  $C_{21}H_{33}O_8N$ . Ber.  $C_2H_5$  33.99. Gef.  $C_2H_5$  33.37.

E. Die Reduktion von 2 g der Säure III, gelöst in 200 ccm ca. 1-proz. alkoholischer Kalilauge (80%  $C_2H_5OH$ ) durch Natrium-amalgam, wobei zweimal je 100 ccm Wasser zugefügt wurden, ist in 1½ Stdn. beendet (Permanganat-Reaktion). Die vom Quecksilber abgossene Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, aus der ätherischen Lösung wird der Alkohol gewaschen, darauf getrocknet, abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-[äthyl- $\omega$ , $\omega$ -dicarbonsäure] wurde hierbei in schwach graugelben Nadelchen krystallisiert erhalten. Ihr Zersetzungspunkt lag bei 232°. Im übrigen erwies sie sich mit der von H. Maurer dargestellten Säure, beschrieben als weißes Pulver, Zers.-Pkt. 218°, als identisch. Bei der Abspaltung von Kohlendioxyd trat hier teilweise Zersetzung ein, so daß die Monocarbonsäure nur mit 28% Ausbeute statt 76% erhalten wurde.

Zur Gewinnung der 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-propionsäure eignet sich daher besser die Reduktion der „Acrylsäure“ II. 2 g derselben werden in 50 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und der Lösung unter lebhaftem Rühren im Laufe von 3 Stdn. 25 g 5-proz. Natrium-amalgam in kleinen Portionen zugesetzt, wonach die Lösung nahezu farblos geworden ist. Nach 1-stdg. weiteren Rühren wird angesäuert, mit Äther extrahiert und der Rückstand des Äthers aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus Äther krystallisiert sie in Nadeln vom Schmp. 119°. Die Ausbeute beträgt ca. 90%.

Bei der Reduktion des sauren Äthylesters vom Schmp. 114° mit Natrium-amalgam entstand unter gleichzeitiger Verseifung die gesättigte Dicarbonsäure, deren Schmelzpunkt hier bei 218° festgestellt wurde. Genau das gleiche Resultat zeitigte die Reduktion des Betains des sauren Äthylesters vom Schmp. 183°.

Stuttgart, am 30. März 1925.