

2.486 mg Sbst. (aus viel verd. Pyridin umkrystallisiert): 6.300 mg CO<sub>2</sub>, 1.635 mg H<sub>2</sub>O, 0.268 mg CuO.

Die Werte stimmen auf ein Cu-Salz des Dipiperidids des Meso-porphyrins. C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Cu. Ber. C 69.29, H 7.14, Cu 8.34. Gef. C 69.12, H 7.36, Cu 8.61.

Das Zinksalz wurde analog dem Kupfersalz in Pyridin dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 286°, korr. Es läßt sich auch in Eisessig mit Zinkacetat darstellen.

Ebenso wurde das entsprechende Chlorhäm in Eisessig mit Ferroacetat und Kochsalz dargestellt. Es ist verhältnismäßig leicht löslich in Eisessig und krystallisiert erst auf Wasser-Zugabe aus.

#### Darstellung der komplexen Zinnsalze des Meso-porphyrins und seines Dimethylesters.

1) eines chlor-haltigen Zinnkomplexes des Meso-porphyrin-dimethylesters: 0.5 g Meso-ester wurden in ca. 5 ccm Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 1 $\frac{1}{2}$  Mol. Zinnchlorür mit Na-Acetat neutralisiert in Eisessig zugegeben. Beim Abkühlen Erstarren zu einem Krystallbrei. Zur Analyse wurde mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Hellrot-violette, kleine, quadratische Blättchen. Beilstein-Probe positiv.

3.551 mg Sbst.: 7.105 mg CO<sub>2</sub>, 1.825 mg H<sub>2</sub>O, 0.680 mg SnO<sub>2</sub>.  
C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>. Ber. C 55.11, H 5.40, Sn 15.14. Gef. C 54.57, H 5.62, Sn 15.08.

2) eines halogen-freien Zinnkomplexes des Meso-Esters: 0.5 g Ester wurden in 10 ccm Eisessig-Pyridin (6:4) mit 2.5 g Zinnchlorür und 0.3 g Na-Acetat, in ca. 3–4 ccm Eisessig gelöst, siedend versetzt. Dazu wurden in der Siedehitze noch 10 ccm Wasser gegeben. Beim Erkalten krystallisierten 0.65 g des Komplexsalzes in violetten, prismatischen Nadeln und Prismen aus. Umkrystallisiert wurde aus Pyridin-Eisessig und Wasser. Beilstein-Probe negativ.

4.047 mg Sbst. (bei 80° getrocknet): 8.180 mg CO<sub>2</sub>, 2.240 mg H<sub>2</sub>O, 0.95 mg SnO<sub>2</sub>. —  
3.907 mg Sbst. verbrauchten 1.89 ccm  $n_{100}^20$ -HCl.

C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Sn. Ber. C 55.36, H 6.04, N 6.46, Sn 13.68.  
Gef. „ 55.12, „ 6.19, „ 6.78, „ 13.53.

Die Theorie ist berechnet auf einen Gehalt von 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Wasser, aber der Gewichtsverlust beim Trocknen bis 140° betrug nur 7.08%, während die Theorie 15% verlangt.

### 164. H. Fischer, H. Beller und A. Stern: Über einige Umsetzungen des 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrols, des 2-Methyl-pyrrols und des 2,3-Dimethyl-pyrrols.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 2. April 1928.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> berichteten wir über einige Umsetzungen des 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrols, das von Benary<sup>2)</sup> ringsynthetisch erhalten war. Wir unterwarfen es der Bromierung und erhielten mit 2 Mol Brom aus ihm 2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-dibrom-pyrrol. Mit 1 Mol Brom

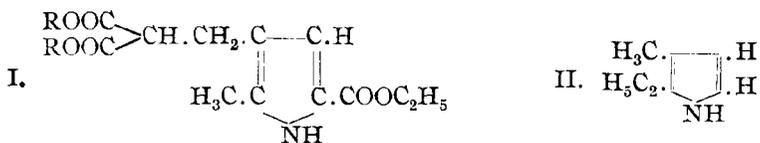
<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 155, 72 [1920].

<sup>2)</sup> B. 44, 495 [1911].

entstand in Eisessig ein schön blau krystallisierter Körper vom Schmp.  $254^{\circ}$ , der noch näher untersucht werden muß. Cyan-kohlensäure-ester ergibt über das Imidchlorid den Glyoxylsäure-ester. Das Methyl-carbäthoxy-pyrrol wurde von Benary durch Verseifung und Brenzreaktion in  $\alpha$ -Methyl-pyrrol übergeführt; seine Vorschrift haben wir vereinfacht dadurch, daß die freie 2-Methyl-pyrrol-3-carbonsäure oder ihr Ester der Einwirkung von konz. Alkali unterworfen wird. Die Reaktion wird in einem Ölbad vorgenommen, dessen Temperatur man langsam auf  $160^{\circ}$  steigert. In dem Maße, wie Eindickung erfolgt, tritt Decarboxylierung ein; bei genügender Konzentration destilliert schließlich das reine  $\alpha$ -Methyl-pyrrol ab und kann aus dem Destillat durch Ausäthern und Vakuum-Destillation leicht gewonnen werden.

Für das  $\alpha$ -Methyl-pyrrol haben wir dann noch eine zweite Methode ausgearbeitet, die sehr glatt zum Ziele führt. Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd benutzen wir als Ausgangsmaterial. Für diese von Bamberger und Djierdjian<sup>3)</sup> zuerst gewonnene Verbindung existieren zahlreiche Vorschriften. Wir fanden es am bequemsten, nach Bamberger mit einigen Modifikationen zu arbeiten. Die wesentlichste Verbesserung besteht darin, daß wir die relativ große Flüssigkeitsmenge, mit der Bamberger wegen der schweren Löslichkeit des Pyrrols zu arbeiten gezwungen war, herabsetzten durch Zusatz von Alkohol und nach vollendeter Reaktion die Flüssigkeit abdampften. So geht der Aldehyd ins Destillat und ist von den anorganischen Salzen abgetrennt. Aus dem Destillat isolierten wir den Aldehyd mit Bisulfit; die Bisulfitverbindung zersetzten wir mit Pottasche und gewannen durch Ausäthern den Aldehyd rein krystallisiert. Auf diese Weise werden die großen Mengen von Äther, die bei der Originalvorschrift von Bamberger und Djierdjian notwendig sind, vermieden, und der Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd wurde lange Zeit an Stelle von Salicylaldehyd im Laboratorium von den meisten Praktikanten glatt gewonnen. Nach Wolff-Kishner läßt sich der Aldehyd dann leicht in  $\alpha$ -Methyl-pyrrol überführen.

In das Methyl-pyrrol führten wir in der üblichen Weise über die Grignard-Verbindung mit Chlor-kohlensäure-ester den  $\alpha$ -Carbäthoxyrest ein und erhielten 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol. Wir hofften, das 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol durch Einwirkung von Brom in das entsprechende dicarbäthoxylierte Methan umwandeln zu können, die Reaktion verlief hier jedoch anders. Es entstand lediglich der entsprechende Kern-Dibromkörper. Mit Formaldehyd bildete sich das Methan, mit Aceton das entsprechende Dimethyl-methan. Auch Methoxymethyl-malonester konnte in Reaktion gebracht werden, und wir nehmen an, daß das Kondensationsprodukt die Konstitution I besitzt. Bei der



Bromierung tritt ein Brom-Atom in  $\beta$ -Stellung ein, und man erhält den entsprechenden Bromkörper vom Schmp.  $105^{\circ}$ . Wir beabsichtigen, den Körper für weitere Porphyrin-Synthesen zu benutzen.

<sup>3)</sup> B. 41, 495 [1911].

Daß dem eben angeführten Körper I tatsächlich die erwähnte Konstitution zukommt, ist sehr wahrscheinlich, weil 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol glatt mit Blausäure sich in den 3-Aldehyd überführen läßt, charakterisiert durch ein schön krystallisiertes Semicarbazon und Phenylhydrizon. Der Aldehyd gibt bei der Reduktion nach Wolff-Kishner in guter Ausbeute 2,3-Dimethyl-pyrrol. Dies ist die bequemste Methode für die Gewinnung des 2,3-Dimethyl-pyrrols.

2-Methyl-5-carbäthoxy-3-formyl-pyrrol kondensiert sich glatt mit Cyan-essigester,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrol mit Chlor-acetonitril zu den erwarteten Derivaten, schön krystallisierte Körper, die gelegentlich weiter untersucht werden sollen.

Es war nun von weiterem Interesse, ob auch der Äthylrest in  $\alpha'$ -Stellung, wenn die  $\alpha'$ -Stellung durch Carbäthoxy geschützt ist, einen weiteren Substituenten in die  $\beta$ -Stellung dirigiert, und deshalb stellten wir das  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrol dar; es gibt mit Formaldehyd ein schön krystallisiertes Methan.  $\alpha$ -Äthyl-pyrrol ist nach Wolff-Kishner aus  $\alpha$ -Acetyl-pyrrol leicht erhältlich, der Carbäthoxyrest nach Grignard einföhrbar; mit Blausäure entsteht in üblicher Weise der Aldehyd, dessen Reduktion nach Wolff-Kishner das 2-Äthyl-3-methyl-pyrrol (II) liefert. Daß diese Konstitutions-Auffassung richtig ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung mit dem früher gewonnenen 2-Äthyl-3-methyl-pyrrol<sup>4)</sup>. Die Pikrate der beiden Verbindungen, die Bis-Verbindungen sind, erwiesen sich als identisch.

Führt man in die  $\alpha, \beta$ -dialkylierten Pyrrole nun in  $\alpha'$ -Stellung den Carbäthoxyrest ein, so hatten wir erwartet, daß ohne Schwierigkeit in  $\beta$ -Stellung die Formylgruppe einzuföhren sei, ist doch das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol hervorragend reaktionsfähig und das Ausgangsmaterial für Kryptopyrrol-carbonsäure und Kryptopyrrol. Alle Umsetzungen, die dort spielend verlaufen (ersetzt man jedoch in dem 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol die Carbäthoxygruppe durch den Acetylrest, so tritt Reaktionslosigkeit ein), sind hier negativ, und man muß eine Inaktivierung der gegenüberliegenden Doppelbindung annehmen.

Weiter wurde die früher<sup>5)</sup> erhaltene 2,4-Dimethyl-3-nitro-pyrrol-4-carbonsäure durch Sublimation im Ölbad in die entsprechende Nitroverbindung übergeföhrt, die mit Blausäure das schön krystallisierende 2,4-Dimethyl-3-nitro-5-formyl-pyrrol gab. Mit seiner Hilfe soll gelegentlich die Synthese von Nitro-porphyrinen versucht werden.

2,3-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol unterwarfen wir der Bromierung in der Erwartung, außer dem Eintritt des Broms in den Kern noch Bromierung der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe zu erhalten, um von hier aus dann das entsprechende zweifach carbäthoxylierte Methan zu bekommen. Es entstand jedoch lediglich der Monobromkörper. Mit Propionylchlorid ließ sich mit Hilfe der Grignard Reaktion in 2,3-Dimethyl-pyrrol leicht der Propionylrest einföhren.

Das 2,3-Dimethyl-pyrrol gibt mit Brom ein schön krystallisiertes Methen-Bromhydrat, das in der Bernsteinsäure-Schmelze ein Porphyrin gibt, das identisch sein muß mit dem Porphyrin, das man in der Bernsteinsäure-Schmelze aus dem gebromten Methen des 2,4-Dimethyl-

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **155**, 55 [1926].

<sup>5)</sup> B. **55**, 1954 [1922].

pyrrols erhält. Hierüber erfolgt bald Mitteilung, ebenso über die Umsetzung des 2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrols mit 2,3-Dimethyl-pyrrol. Das schön krystallisierte Methen muß mit dem Dibromkörper aus der carbäthoxylierten Kryptopyrrol-carbonsäure Dibrom-deuteroporphyrin bzw. Deuteroporphyrin ergeben, Umsetzungen, über die wir berichten werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Reduktion des Isonitroso-[methyl-äthyl-ketons] zum Amino-butanon.

Die Reduktion erfolgt ganz analog der vor kurzem<sup>6)</sup> für die Gewinnung des Amino-acetons gegebenen Vorschrift; die Abscheidung des Zinns erfolgt zweckmäßig elektrolytisch. Die entzinnte Lösung wird im Vakuum bei 15—20 mm Druck vollkommen eingedampft. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des Amino-butanons.

#### 2-Methyl-3-carbäthoxy-4,5-dibrom-pyrrol.

2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol wird in Eisessig gelöst und bei 15—16° zwei Mol. Brom zugegeben. Die Erwärmung wird durch Kühlung mit Eis gemäßigt; es krystallisiert nach starkem Reiben ein Körper aus, der nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser den Schmp. 138—139° zeigt.

4.300 mg Sbst.: 0.1833 ccm N (17°, 720 mm). — 8.859 mg Sbst.: 10.710 mg AgBr.

$C_8H_9O_2NBr_2$ . Ber. N 4.50, Br 51.45. Gef. N 4.75, Br 51.45.

Die Bromierung mit 1 Mol. Brom führt zu einem schön krystallisierten, blauen Produkt vom Schmp. 255—256°, umkrystallisierbar aus Eisessig. Die Analyse ergab nur ca. 1% Brom, das Halogen ist also als Verunreinigung enthalten. Beim Umkrystallisieren aus Pyridin wird der Körper farblos ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes. Wahrscheinlich handelt es sich um die Bis-Verbindung des Methyl-carbäthoxy-pyrrols, die einen blauen Pyrrol-Farbstoff zäh festhält. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

3.925 mg Sbst.: 0.3293 ccm N (17°, 720 mm). —  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.35.

#### Kondensation des Methyl-carbäthoxy-pyrrols mit Cyan-kohlensäure-ester.

1) Imidchlorid: 2 g Carbäthoxy-pyrrol werden in 20 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 2 g Cyan-kohlensäure-ester mit trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt. Nach einigem Stehen erstarrt der Inhalt des Kolbens; man filtriert ab, wäscht mit Äther und krystallisiert aus Chloroform-Petroläther um. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 180° bis 181° unt. Zers.

5.598 mg Sbst.: 0.4714 ccm N (16°, 719 mm). —  $C_{13}H_{17}N_2O_4Cl$ . Ber. N 9.71. Gef. N 9.41.

2) Glyoxylsäure-ester: Das Imidchlorid wird in kaltem Wasser verrieben und der fast augenblicklich ausfallende Glyoxylsäure-ester aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Prachtvolle, weiße Nadeln. Schmp. 128°.

3.810 mg Sbst.: 7.950 mg  $CO_2$ , 2.045 mg  $H_2O$ . — 3.442 mg Sbst.: 0.185 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{12}H_{13}NO_5$ . Ber. C 56.94, H 5.97, N 5.53. Gef. C 56.91, H 6.00, N 5.99.

<sup>6)</sup> A. (im Druck).

## Darstellung des 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrols.

Als Ausgangsmaterial dient 2-Methyl-pyrrol nach der Vorschrift von Benary<sup>7)</sup>, die wir wie folgt geändert haben: 56 g 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden mit 20 g Ätzkali in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Stde. gekocht, der Alkohol am Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit 20 g Ätzkali versetzt und im Ölbad bei 170–200° das  $\alpha$ -Methyl-pyrrol mit überhitztem Wasserdampf abgetrieben. Aufarbeitung in üblicher Weise. Ausbeute 35 g  $\alpha$ -Methyl-pyrrol. Sdp. 148°. Ausbeute 70%.

35 g  $\alpha$ -Methyl-pyrrol in 70 ccm absol. Äther werden langsam zu einer Grignard-Lösung aus 48 g Brommethyl (in 110 ccm absol. Äther) und 11.4 g Magnesium gegeben, 1 Stde. gekocht und nun 48.5 g Chlorkohlensäure-ester in 150 ccm absol. Äther zufließen gelassen. Man läßt über Nacht stehen, kocht am nächsten Tag 2 Stdn., zersetzt mit konz. Chlorammonium-Lösung, äthert aus, dampft ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Ausbeute 24 g. Schmp. 100°.

3.590 mg Sbst.: 8.230 mg CO<sub>2</sub>, 2.310 mg H<sub>2</sub>O. — 4.271 mg Sbst.: 0.352 ccm N (17°, 710 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.71, H 7.24, N 9.14. Gef. C 62.47, H 7.20, N 9.06.

Pyrrol- $\alpha$ -aldehyd.

In einem mit Dimroth-Kühler versehenen 2-l-Rundkolben werden 105 g Chloroform mit 300 ccm Alkohol + 30 g frisch destilliertem Pyrrol zusammengebracht. Man gibt dann noch 100 ccm Wasser zu und läßt bei 50–55° die Kalilauge (120 g in 240 ccm Wasser) allmählich zufließen (1/2 Stde.), wobei man den Kolben möglichst dauernd schüttelt. Man läßt dann noch ca. 15 Stdn. am Wasserbade bei 50–55° stehen. Dann wird am Sandbade in einem 1/2-l-Kolben die Flüssigkeit möglichst rasch abgedampft, so daß im Kolben nur eine geringe Menge Lösung zurückbleibt. Das Destillat wird mit 300 ccm 40-proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und bei 12–18 mm Quecksilber im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, wobei die Temperatur des Wasserbades 60° nicht übersteigen darf.

Der Bisulfit-Rückstand wird mit 210 g gesättigter Pottasche-Lösung in einer Porzellanschale unter ständigem Umrühren über freier Flamme so lange erhitzt, bis die Lösung gerade aufsiedet. Man läßt erkalten und schüttelt den gesamten Schalen-Inhalt in einem Erlenmeyer-Kolben mit 150 ccm Äther längere Zeit durch, filtriert durch eine Nutsche und trennt die ätherische Lösung vom Filtrat im Scheidetrichter. Das Ausäthern wird 2-mal wiederholt. Die wäßrige Lösung wird mit dem abfiltrierten Rückstand neuerdings erhitzt und wie oben ausgeäthert. Beim dritten Erhitzen gibt man ca. 30 ccm Wasser zu. Dann werden die Äther-Auszüge (im ganzen 500 ccm) im Vakuum eingedampft. Der Aldehyd hinterbleibt krystallisiert. Ausbeute: 6 g.

Reduktion des Pyrrol- $\alpha$ -aldehyds nach Wolff-Kishner.

1 g Aldehyd wurde mit Natriumäthylat und Hydrazin-Hydrat im Bombenrohr bei 170° reduziert. Nach Verjagen des Alkohols wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das übergelassene Öl in Äther aufgenommen und dieses nach dem Trocknen abgedampft. Nach Vakuum-Destillation (Sdp. 148°) wird das Pyrrol in der eben beschriebenen Weise auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrol verarbeitet. Schmp. 100°.

<sup>7)</sup> B. 44, 495 [1911].

## Bromierung des 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrols.

Das Carbäthoxy-pyrrol wird in Eisessig gelöst und bei 40° mit 3 Mol. Brom versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisiert. Die weißen Nadeln schmelzen bei 176° unter Dunkelfärbung. Die Analyse ergibt, daß 2 Atome Brom eingetreten sind.

4.407 mg Sbst.: 5.085 mg CO<sub>2</sub>, 1.240 mg H<sub>2</sub>O. — 4.474 mg Sbst.: 0.1901 ccm N (17°, 719 mm). — 4.588 mg Sbst.: 5.517 mg AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 30.87, H 2.89, N 4.50, Br 51.45. Gef. C 31.47, H 3.10, N 4.73, Br 51.51.

## Kondensation mit Formaldehyd.

Man löst das 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol in warmem, 40-proz. Formaldehyd und gibt konz. Salzsäure hinzu, bis das Methan ausfällt. Aus Alkohol scheidet sich das Bis-[2-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-4]-methan erst nach längerem Stehen ab; beim Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser erhält man es nur bei starkem Reiben krystallisiert. In beiden Fällen erscheint das Methan in kugeligen Aggregaten schlecht krystallisiert. Schmelzpunkt 195—196°.

4.919 mg Sbst.: 11.400 mg CO<sub>2</sub>, 3.040 mg H<sub>2</sub>O. — 3.725 mg Sbst.: 0.3075 ccm N (15°, 715 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.15, H 6.92, N 8.80. Gef. C 63.20, H 6.91, N 9.20.

## Kondensation mit Aceton.

2'-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol wird in wenig Aceton in der Kälte gelöst, einige Tropfen konz. Salzsäure zugegeben und 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Durch Einstellen in Eis krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser rein weiß; Schmp. 217°.

4.794 mg Sbst.: 0.3547 ccm N (16°, 711 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 8.09. Gef. N 8.17.

## Kondensation mit Methoxymethyl-malonester.

3 g 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol werden mit 6 ccm Methoxymethyl-malonester und 6 ccm konz. Salzsäure in 20 ccm Alkohol gelöst. Nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen gießt man auf Eis und läßt einen Tag im Eisschrank stehen. Sollte das Öl nach dieser Zeit nicht krystallisiert sein, so gießt man das überstehende Wasser ab, löst das Öl in Alkohol und fällt bei —10° durch Zusatz von Wasser. Das Produkt zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser den Schmp. 75° und krystallisiert in rein weißen Prismen. Die Kondensation ist wahrscheinlich nach den Ergebnissen der Aldehyd-Reduktion (s. unten) in der 3-Stellung eingetreten.

4.105 mg Sbst.: 8.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.685 mg H<sub>2</sub>O. — 4.643 mg Sbst.: 0.1852 ccm N (16°, 718 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 59.06, H 7.12, N 4.30. Gef. C 58.90, H 7.31, N 4.45.

## Kondensation des 2-Methyl-5-carbäthoxy-3-formyl-pyrrols mit Cyan-essigester.

0.9 g Aldehyd wurden in wenig absol. Alkohol gelöst und mit 0.56 g Cyan-essigester versetzt. Nach Zugabe von etwas Methylamin-Chlorhydrat und Pottasche wurde einen Tag stehen gelassen. Nach kurzer Zeit begann schon der Körper auszufallen. Es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 106° (korr.).

4.537 mg Sbst.: 10.100 mg CO<sub>2</sub>, 2.480 mg H<sub>2</sub>O. — 4.157 mg Sbst.: 0.389 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.84, H 5.84, N 10.15. Gef. C 60.72, H 6.13, N 10.32.

#### Bromierung des Kondensationsproduktes

des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carbäthoxy- $\beta$ -methylmalonester-pyrrols.

0.5 g Pyrrol wurden in wenig Chloroform gelöst und mit 0.25 g Brom in der Kälte versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit wurde das Chloroform abgedampft und der krystallisierte Körper aus Alkohol umgelöst. Schmp. 105°.

4.634 mg Sbst.: 8.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.340 mg H<sub>2</sub>O. — 6.652 mg Sbst.: 0.208 ccm N (16°, 722 mm). — 4.931 mg Sbst.: 2.217 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NBr. Ber. C 47.51, H 5.49, N 3.45, Br 19.78. Gef. C 48.20, H 5.65, N 3.50, Br 19.13.

#### Umsetzung des $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrols mit Chlor-acetonitril.

1 g Pyrrol wurde mit der entspr. Menge Nitril in ätherischer Lösung auf die gewöhnliche Art umgesetzt und das so erhaltene Imidchlorid nach dem Abfiltrieren mit Wasser behandelt. Es resultierte ein weißer, krystalliner Körper. Aus Alkohol umgelöst: Schmp. 190°.

4.514 mg Sbst.: 0.2538 ccm N (18°, 725 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 6.10. Gef. N 6.27.

#### Neue Synthese des 2.3-Dimethyl-pyrrols. 2-Methyl-3-formyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

24 g 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol werden in 150 ccm absol. Äther gelöst, dann unter starker Kühlung mit 30 ccm wasser-freier Blausäure versetzt und nun in die Suspension trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Am nächsten Tag wird abfiltriert, in Eiswasser gelöst, filtriert, die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Aldehyd in Flocken sich abscheidet. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und gut getrocknet. Ausbeute 22 g. Der Aldehyd läßt sich aus Alkohol-Wasser gut umkrystallisieren. Schmp. 110°.

4.336 mg Sbst.: 0.2999 ccm N (15°, 715 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 59.67, H 6.12, N 7.73. Gef. C 59.57, H 6.22, N 7.71.

Äthert man in ätherischer Lösung statt in Suspension aus, so krystallisiert das Imid des Aldehyds aus, das durch Zusatz von Ammoniak in das freie Aldimid übergeführt werden kann. Umkrystallisiert aus Alkohol, schmilzt der Körper bei 215—216°.

Semicarbazon: 0.2 g 2-Methyl-3-formyl-5-carbäthoxy-pyrrol werden mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Kaliumacetat in Alkohol und Wasser gelöst und einige Minuten angewärmt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Semicarbazon aus. Es ist in Alkohol so gut wie unlöslich und kommt aus Eisessig in schönen Krystallen. Schmp. 258°.

Phenyl-hydrizon: Der Aldehyd wird in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Phenyl-hydrazin zugegeben und nach Zusatz von wenig Essigsäure angewärmt. Beim Erkalten fällt das Phenyl-hydrizon aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 216°.

3.668 mg Sbst.: 0.512 ccm N (18°, 717 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 15.49. Gef. N 15.44.

Das Phenyl-hydrizon läßt sich auch aus dem Aldimid herstellen.

## 2,3-Dimethyl-pyrrol.

22 g Aldehyd werden mit einer warmen Lösung von 12 g Natrium in 170 ccm absol. Alkohol im Autoklaven gut verrührt, dazu 25 g Hydrazin-Hydrat gegeben und nach dem Schließen die Temperatur im Verlauf von 5 Stdn. auf 160° gesteigert, sodann noch 1 Stde. auf 160° gehalten. Aufarbeitung in der üblichen Weise. Sdp.<sub>12</sub> 63°. Ausbeute 6.5 g. Das Pikrat schmilzt bei 144°; Misch-Schmp. mit dem Pikrat anderer Herstellung keine Depression.

Darstellung des Aldehyds des  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrols.

2 g  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrol wurden in absol. Äther gelöst und mit 3 ccm wasser-freier Blausäure versetzt. Sodann wurde ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs unter Fiskühlung eingeleitet. Das ausgefallene Imidchlorid wurde in Wasser gelöst. Nach einigem Stehen scheidet sich der Aldehyd in schönen Nadeln ab. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt er bei 89–90° (korr.).

4.795 mg Sbst.: 10.710 mg CO<sub>2</sub>, 2.945 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.51, H 6.71. Gef. C 61.49, H 6.94.

Phenyl-hydrazon des Aldehyds: 0.5 g Aldehyd werden in wenig absol. Alkohol gelöst und mit Phenyl-hydrazin 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Phenyl-hydrazon ab, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Weiße Nadelchen; Schmp. 188° (korr.) unt. Zers.

4.846 mg Sbst.: 0.6419 ccm N (17°, 718 mm). — C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 14.74. Gef. N 14.73.

Oxim des Aldehyds: Zu der mit fester Soda neutralisierten, wäbrig-salzsäuren Hydroxylamin-Lösung wird der Aldehyd, in wenig Alkohol gelöst, zugegeben und stehen gelassen. Am nächsten Tag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Hierbei fällt das Oxim aus. Umkrystallisiert aus wenig Aceton, schmilzt es bei 194° (korr.).

3.908 mg Sbst.: 0.4626 ccm N (15°, 715 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.32. Gef. N 13.20.

Reduktion des 2-Äthyl-3-formyl-5-carbäthoxy-pyrrols.

1 g Aldehyd wurde im Druckrohr bei 160° (7 Stdn.) nach Wolff-Kishner mit Hydrazinhydrat-Natriumäthylat auf die gewöhnliche Weise reduziert. Es wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol verjagt und das Pyrrol mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches sofort mit ätherischer Pikrinsäure versetzt wurde. Nach einigem Reiben mit dem Glasstab krystallisiert ein Pikrat aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° schmolz. Es erwies sich als identisch mit dem von H. Fischer und Wiedemann dargestellten Pikrat des 2-Äthyl-3-methyl-pyrrols.

Methan des  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carbäthoxy-pyrrols.

1 g des Pyrrols wurde in wenig Alkohol gelöst, mit 8 ccm 40-proz. Form-aldehyd versetzt und 1 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Das Methan fällt sofort aus. Es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 197° (korr.).

4.427 mg Sbst.: 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 3.005 mg H<sub>2</sub>O. — 5.300 mg Sbst.: 0.3851 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.89, H 7.51, N 8.09. Gef. C 65.94, H 7.60, N 8.12.

Darstellung des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -formyl-pyrrols.

Die von H. Fischer und F. Schubert hergestellte 2-Formyl-5-methyl-pyrrol-3-carbonsäure wurde ca. 1 Tag im Vakuum auf 220° erhitzt; hierbei sublimierten wundervolle Krystalle eines weißen Körpers. Zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt es sich, den kohligen Rückstand mit kochendem Wasser auszuziehen. Umkrystallisiert aus Wasser, schmilzt der Aldehyd bei 68° (korr.).

4.467 mg Sbst.: 10.845 mg CO<sub>2</sub>, 2.605 mg H<sub>2</sub>O. — 3.224 mg Sbst.: 0.379 ccm N (20°, 727 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 66.06, H 6.47, N 12.84. Gef. C 66.21, H 6.52, N 13.06.

## Darstellung des 2.4-Dimethyl-3-nitro-pyrrols.

Die von H. Fischer und Zerweck erhaltene 2.4-Dimethyl-3-nitro-pyrrol-4-carbonsäure wird ca. 2 Tage im Vakuum im Ölbade auf 200° erhitzt. Dabei sublimiert ein herrlich krystallisierter, gelber Körper, der sich jedoch nicht umlösen ließ. In Natronlauge ist er leicht löslich; Schmp. 138° (korr.).

3.608 mg Sbst.: 6.850 mg CO<sub>2</sub>, 1.915 mg H<sub>2</sub>O. — 3.890 mg Sbst.: 0.7095 ccm N (18°, 716 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 51.43, H 5.76, N 20.00. Gef. C 51.78, H 5.94, N 20.17.

## Darstellung des 2.4-Dimethyl-3-nitro-5-formyl-pyrrols.

0.3 g 2.4-Dimethyl-3-nitro-pyrrol wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 1 ccm Blausäure versetzt; sodann wurde ein mäßig schneller Chlorwasserstoff-Strom unter Eiskühlung durchgeleitet. Das ausfallende Imidchlorid wird abgenutscht, mit absol. Äther gewaschen, in Wasser gelöst und stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit fällt dann der Aldehyd in schönen Nadelchen aus.

4.192 mg Sbst.: 7.630 mg CO<sub>2</sub>, 1.780 mg H<sub>2</sub>O. — 3.849 mg Sbst.: 0.554 ccm N (20°, 723 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.00, H 4.80, N 16.67. Gef. C 49.64, H 4.76, N 15.95.

## Bromierung des 2.3-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrols.

1 g Pyrrol wurde in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 70° mit 1 Mol. Brom versetzt; hierbei fällt unter HBr-Entwicklung ein krystallisierter Körper aus. Nach längerem Stehen wurde mit etwas Alkohol versetzt, abfiltriert und aus wenig Alkohol vorsichtig umkrystallisiert. Schmp. 157° (korr.).

4.863 mg Sbst.: 7.840 mg CO<sub>2</sub>, 2.160 mg H<sub>2</sub>O. — 5.087 mg Sbst.: 0.2646 ccm N (17°, 719 mm). — 5.607 mg Sbst.: 4.218 mg AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. C 43.90, H 4.88, N 5.69, Br 32.52. Gef. C 43.97, H 4.97, N 5.79, Br 32.01.

## Umsetzung des 2.3-Dimethyl-pyrrols mit Propionylchlorid.

Es wurde eine Grignard-Lösung aus 0.8 g Magnesium und 3.5 g Äthylbromid in 50 ccm absol. Äther (kein Jod) hergestellt und 1/2 Stde. gekocht. Dazu läßt man eine Lösung von 2 g Dimethyl-pyrrol in 5 ccm absol. Äther zutropfen und kocht 1/2 Stde. Hierauf wird tropfenweise 2 g Propionylchlorid in Äther hinzugefügt und 1/2 Stde. am Wasserbade erwärmt. Nach

dem Erkalten zersetzt man mit Ammoniumchlorid-Lösung. Der entstehende Körper wird ausgeäthert und nach dem Trocknen der Äther verdampft. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Körper bei  $128^{\circ}$  (korr.).

3.210 mg Subst.: 8.438 mg  $\text{CO}_2$ , 2.476 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.183 mg Subst.: 0.439 ccm N ( $20^{\circ}$ , 719 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. C 71.48, H 8.67, N 9.27. Gef. C 71.69, H 8.63, N 9.33.

### 165. Karl Freudenberg und Alfred Lux: Die Konfiguration der monosubstituierten Propion- und Bernsteinsäuren (9. Mitteilung über sterische Reihen)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. April 1928.)

Nachdem es gelungen war, die Konfiguration der  $\alpha$ -Brom-propionsäure durch optischen Vergleich mit der Milchsäure zu bestimmen<sup>1)</sup>, lag es nahe, die Brom-bernsteinsäure auf die gleiche Weise mit der Äpfelsäure in Beziehung zu bringen, deren Zusammenhang mit der Milchsäure längst feststeht<sup>2)</sup>. Dabei leitete uns nicht nur die Absicht, die Konfigurationsbeziehungen der Äpfelsäure-Gruppe weiter auszubauen, sondern auch der Wunsch, durch die zu erwartenden, nahen optischen Beziehungen zwischen Brom-bernsteinsäure und Brom-propionsäure den Ring der konfigurativen Zusammenhänge zu schließen.

Die Auswahl der zu vergleichenden Säurederivate ist sehr gering wegen der später zu besprechenden Forderungen an ihre Beschaffenheit. In den Tabellen sind die molekularen Drehungen, dividiert durch 100, für Natriumlicht und Zimmer-Temperatur angegeben. Lösungsmittel sind nicht verwendet worden. Die beiden ersten Zusammenstellungen zeigen die (—)-Brom-bernsteinsäure in ihrer Beziehung zur *l*(—)-Äpfelsäure auf der einen und zur *l*(—)-Brom-propionsäure auf der anderen Seite; die dritte Tabelle bestätigt den Zusammenhang der Halogen-säuren untereinander.

Tabelle I.

	(—)-Brom-bernsteinsäure	Methyl- <i>l</i> (—)-äpfelsäure	Äthyl-	<i>l</i> (—)-Brom-propionsäure
Chlorid . . . . .	—137 <sup>0</sup>	—82 <sup>0</sup>	—30 <sup>0</sup>	—46 <sup>0</sup>
Methylester . . . . .	—147 <sup>0</sup>	—97 <sup>0</sup>	—47 <sup>0</sup>	—92 <sup>0</sup>

Tabelle II.

Äthylester der

Benzoyl- <i>l</i> -äpfelsäure . . . . .	— 12 <sup>03)</sup>	Benzoyl- <i>l</i> -milchsäure . . . . .	+ 49 <sup>04)</sup>
(—)-Brom-bernsteinsäure . . . . .	—130 <sup>0</sup>	<i>l</i> (—)-Brom-propionsäure . . . . .	—73 <sup>0</sup>

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung: B. **60**, 2447 [1927].

<sup>2)</sup> 1. und 2. Mitteilung: B. **47**, 2027 [1914], **55**, 1339 [1922].

<sup>3)</sup> B. **58**, 2399 [1925]. <sup>4)</sup> B. **57**, 1547 [1924];  $\lambda = 578$ .