

**299. Costin D. Nenitzescu und Eugen Solomonica:
Über die Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf
Pyrrol und seine Homologen.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Die Methoden zur Einführung von Seitenketten sind in der heterocyclischen Reihe bei weitem nicht so gut ausgearbeitet wie in der aromatischen. Dieser Mangel macht sich besonders bei Versuchen zur Synthese von Naturprodukten fühlbar, wo oft erst ein weiter Umweg zum Ziel führt. Es schien uns deshalb der Mühe wert zu sein, Versuche über die Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Pyrrol und methylierte Pyrrole zu machen.

Es zeigte sich, daß das Pyrrol und seine Homologen sehr glatt mit aliphatischen Diazoverbindungen unter Stickstoff-Entwicklung reagieren, wobei der organische Rest der Diazoverbindung in den Pyrrol-Kern eintritt. Von den beiden anderen Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes: Anlagerung an den Pyrrol-Stickstoff und Ring-Erweiterung ist keine beobachtet worden.

Die Einwirkung von Diazo-essigester auf Pyrrol und *N*-Methyl-pyrrol ist schon vor längerer Zeit von Piccinini¹⁾ studiert worden, der angibt, daß in beiden Fällen dasselbe Produkt, die *N*-Methyl-pyrrol- α -essigsäure entsteht. Die Bildung dieser Verbindung, übrigens die einzige, die in analysenreinem Zustand isoliert wurde, wäre so zu deuten, daß die NH-Gruppe des Pyrrols in Reaktion getreten wäre²⁾; dies trifft aber, wie weiter unten gezeigt werden soll, nicht zu.

Das Einwirkungsprodukt des Diazo-essigesters auf Pyrrol in Gegenwart von Kupferpulver ist der Pyrrol- α -essigester. Daß die Substitution in α -Stellung erfolgt, ließ sich zeigen durch Verseifung des Esters zur freien Säure und Entcarboxylierung der Säure zu α -Methyl-pyrrol:



Die Abspaltung des Kohlendioxyds erfolgt sehr leicht, was für alle Pyrrol-essigsäuren charakteristisch ist. Präparativ besitzt die Methode einiges Interesse für die Darstellung des α -Methyl-pyrrols, das als Zwischenprodukt bei der Blutfarbstoff-Synthese diente. Diese Verbindung ist schon lange bekannt und wurde bisher am besten durch Überführung des Pyrrols in Pyrrol-aldehyd und Reduktion des Aldehyds nach Wolff-Kishner³⁾ gewonnen; aber die Ausbeute an Pyrrol-aldehyd war gering.

Die homologen Pyrrole reagieren ebenfalls, so weit sie noch ein freies Methin-Wasserstoffatom besitzen, sehr glatt mit Diazo-essigester. Es entstehen dabei die methylierten Pyrrol-essigsäuren. Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol wurde auf diese Weise der 2.4-Dimethyl-pyrrol-essigester-(5) erhalten, der bei der Verseifung und folgenden Entcarboxylierung 2.4.5-Trimethyl-pyrrol liefert. Dieses Trimethyl-pyrrol wurde auf ähnliche Weise in das 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol übergeführt.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **29**, I 363 [1899].

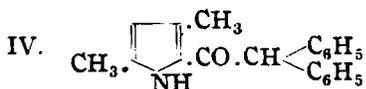
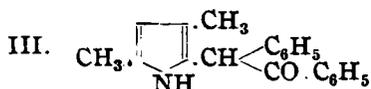
²⁾ H. Wieland, „Die Hydrazine“, S. 105 [1913].

³⁾ H. Fischer, Beller u. Stern, B. **61**, 1074 [1928].

Diese Einwirkung des Diazo-essigesters auf Pyrrole gibt somit eine Methode an die Hand, um Methylgruppen in den Pyrrol-Kern einzuführen, und zwar werden die Methylgruppen zuerst in die α -Stellungen und, nachdem diese besetzt sind, in die β -Stellungen dirigiert. Dies war bis jetzt nur auf Umwegen zu erreichen; denn die Alkylierungsmethoden führen entweder zu einem gleichzeitigen Ersatz sämtlicher Wasserstoffatome des Kerns durch Alkylgruppen — so bei der Alkylierung durch Alkoholate⁴⁾ —, oder es entstehen unentwirrbare Gemische von Homologen, wie z. B. bei der Behandlung der Pyrrol-magnesy-Derivate mit Halogenalkylen⁵⁾.

Wir zogen nunmehr auch andere Diazoverbindungen in den Kreis der Untersuchung, und zwar zuerst Diazo-kohlenwasserstoffe, wie Diazo-methan, Diphenyl-diazo-methan und Diazo-fluoren. Das erste reagiert in der Kälte überhaupt nicht, die beiden letzten Verbindungen ergeben, wenn man sie in Pyrrol-Lösung bis zur Zersetzung erhitzt, nur die entsprechenden Ketazine.

Dagegen reagieren die Diazo-ketone und Diazo-ketonsäure-ester sehr leicht mit Pyrrol und seinen Homologen und liefern krystallisierte Kondensationsprodukte. So führt z. B. die Umsetzung des Phenyl-benzoyl-diazo-methans mit 2.4-Dimethyl-pyrrol zu einem schön krystallisierten Kondensationsprodukt vom Schmp. 169°. Für diese Verbindung sind von vornherein mehrere Formeln möglich. Um eine Entscheidung zu treffen, mußte zuerst festgestellt werden, ob die Substitution am Stickstoff oder am Kohlenstoff erfolgt ist, ferner, bei Annahme der Substitution am Kohlenstoff, ob die Diazoverbindung — wie der Diazo-essigester — direkt oder erst nach Umwandlung in das Diphenyl-keten reagiert hat. Im ersten Falle würde eine Verbindung der Formel III, im zweiten eine solche der Formel IV entstehen.



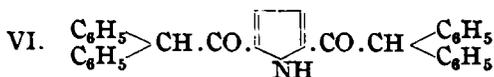
Die entstandene Verbindung entspricht nun tatsächlich der Formel IV, was wir durch ihre Oxydation beweisen konnten; denn es entsteht dabei Benzophenon, aber keine Benzoesäure. Endlich konnten wir Formel IV dadurch bestätigen, daß wir dieselbe Verbindung vom Schmp. 169° auch erhielten, wenn wir 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Diphenyl-keten kondensierten.

Eine endgültige Sicherstellung der Formel IV erfordert noch den Beweis, daß die Seitenkette an ein Kohlenstoffatom des Pyrrols und nicht an den Stickstoff getreten ist. Staudinger⁶⁾ hatte nämlich durch Addition von Diphenyl-keten an Pyrrol eine Verbindung erhalten, der er die Formel V zuschrieb.

⁴⁾ H. Fischer u. Bartholomäus, B. 45, 466 [1912]; H. Fischer u. Röse, Ztschr. physiol. Chem. 87, 45 [1913].

⁵⁾ Oddo, Gazz. chim. Ital. 43, 504 [1913].

⁶⁾ B. 53, 1096, 1104 [1920].

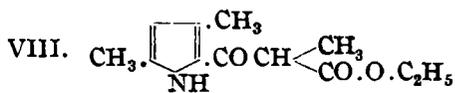
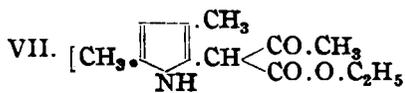


Wir ließen deshalb Diphenyl-essigsäure-chlorid auf 2.4-Dimethyl-magnesy-pyrrol einwirken und erhielten dabei dieselbe Verbindung vom Schmp. 169°, für die somit die Formel IV als bewiesen zu betrachten ist.

Ganz allgemein ist also anzunehmen, daß die Kondensationsprodukte, welche durch Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen und von Ketenen auf Pyrrole entstehen, stets C-Substitutionsprodukte des Pyrrols sind.

Das einfache Pyrrol reagiert mit Phenyl-benzoyl-diazo-methan ebenso leicht wie Dimethyl-pyrrol und ergibt als einziges Produkt ein disubstituiertes Pyrrol der Formel VI. Ein monosubstituiertes Produkt konnte auch bei weitgehender Änderung der Konzentration nicht gefaßt werden.

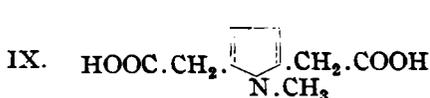
Der Diazo-acetessigester reagiert ebenfalls leicht mit 2.4-Dimethyl-pyrrol und liefert ein Kondensationsprodukt, für das eine der beiden Formeln VII oder VIII in Betracht kommt.



Die Richtigkeit der Formel VIII bewiesen wir durch Verseifung und Entcarboxylierung, wobei wir das 2.4-Dimethyl-3-propionyl-pyrrol erhielten. Die Struktur dieser Verbindung stellten wir durch ihre Synthese aus der Magnesy-Verbindung des Dimethyl-pyrrols und Propionylchlorid sicher. Es erfolgt also auch im Falle des Diazo-acetessigesters erst Umwandlung in das Keten und dann dessen Addition an das Pyrrol-Derivat. Wir haben auch gemeinsam mit Hrn. Vasiliu festgestellt, daß sich Ketene, namentlich das einfache Keten und die Isocyansäure-ester glatt an Pyrrole addieren, wobei Ketone und Carbonsäure-amide der Pyrrolreihe entstehen. Wir gedenken, darüber später ausführlicher zu berichten.

Das Diazo-acetophenon, dessen Kondensation mit Pyrrol wir versuchten, ergab ein von den anderen Diazoverbindungen abweichendes Ergebnis, indem es nur Benzoesäure als einziges Reaktionsprodukt lieferte.

Wir versuchten zum Schluß, die Methode für die Darstellung von Naturprodukten nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck ließen wir Diazo-bernsteinsäure-ester auf Trimethyl-pyrrol einwirken in der Absicht, eine carboxylierte Phyllopyrrol-carbonsäure zu erhalten; doch konnten wir unter den von uns angewandten Bedingungen keine Verbindung isolieren. Etwas bessere Ergebnisse lieferten die Versuche, die Pyrrol-di-essigsäure herzustellen. Bei der Einwirkung von Diazo-essigester auf *N*-Methyl-pyrrol erhält man den *N*-Methyl-pyrrol-essigsäure-ester, der durch Verseifung die schon von Piccinini beschriebene *N*-Methyl-pyrrol-essigsäure liefert. Läßt man auf den Ester ein zweites Mal Diazo-essigester einwirken, so erhält man ein nicht krystallisierendes Reaktionsprodukt, aus dem wir durch seine Verseifung



die *N*-Methyl-pyrrol-di-essigsäure (IX) isolieren konnten. Diese haben bekanntlich zum ersten Male Willstätter und Pfannenstiel⁷⁾ aus

der Octandion-(3.6)-disäure-(1.8) dargestellt und für eine Tropinon-Synthese benutzt.

Beschreibung der Versuche.

Pyrrol-essigsäure-(2)-äthylester (I).

125 g Pyrrol, frisch destilliert (Sdp. 126–131°), werden mit 4 g Naturkupfer C versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und 100 g Diazo-essigester tropfenweise während 1 Stde. zugegeben. Die Reaktion verläuft sehr ruhig unter Stickstoff-Abgabe. Am Schluß erwärmt man weitere 15 Min., saugt das Kupferpulver ab und destilliert im Vakuum. Es werden 49 g Pyrrol-essigsäure-(2)-ester erhalten und 76 g Pyrrol zurückgewonnen. Schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 129°.

$d_4^{19} = 1.0894$; $n_D^{19} = 1.49625$; $M_D = 41.08$, für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}''\text{N} < \overline{\text{F}}_2$ ber. 41.14.
0.1948 g Sbst.: 0.4486 g CO_2 , 0.1320 g H_2O . — 0.2842 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 760 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 62.71, H 7.24, N 9.14. Gef. C 62.82, H 7.58, N 9.21.

Pyrrol-essigsäure-(2).

12.2 g Pyrrol-essigester-(2) werden mit 20 g Kalilauge (1:1) und 10 ccm Alkohol kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dann mit den gleichen Volumen Wasser versetzt, abgekühlt und angesäuert. Die Flüssigkeit wird dann öfters mit Äther extrahiert, der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne, nadelförmige Krystalle vom Zers.-Pkt. 83–84°. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.1344 g Sbst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 57.58, H 5.64, N 11.19. Gef. C 57.64, H 5.92, N 11.48.

2-Methyl-pyrrol (II).

Die aus 49 g Ester gewonnene Pyrrol-essigsäure-(2) wird vorsichtig in einem Vakuum von 60–70 mm zersetzt und überdestilliert. Das Produkt wird dann bei Atmosphärendruck rektifiziert und siedet konstant bei 149°. Ausbeute 12 g = 50% d. Th.

0.1930 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 754 mm). — $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$. Ber. N 17.27. Gef. N 17.30

Zur Identifizierung haben wir das 2-Methyl-pyrrol nach Fischer, Beller und Stern³⁾ in das 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol übergeführt.

2.4-Dimethyl-pyrrol-essigsäure-(5)-äthylester.

124 g 2.4-Dimethyl-pyrrol werden mit 6 g Kupferpulver und 60 g Diazo-essigester, wie für das einfache Pyrrol beschrieben, behandelt. Die Reaktion dauert 3–4 Stdn. Die Ausbeute an reinem 2.4-Dimethyl-pyrrol-essigsäure-(5)-ester beträgt 50 g, und es wurden 45 g Dimethyl-pyrrol zurückgewonnen. Der Dimethyl-pyrrol-essigsäure-ester ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 134°.

⁷⁾ A. 422, 14 [1920].

$d_4^{17} = 1.0420$; $n_D^{17} = 1.49350$; M_D 51.74, für $C_{10}H_{15}O_2N$ $< \overline{=}_2$ ber. 50.38.
 0.1956 g Sbst.: 0.4734 g CO_2 , 0.1512 g H_2O . — 0.1504 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$. Ber. C 66.27, H 8.34, N 7.73. Gef. C 66.03, H 8.65, N 8.03.

Zur Überführung in 2.4.5-Trimethyl-pyrrol wurden 10.8 g Ester nach der oben für die Pyrrol-essigsäure angegebenen Vorschrift verseift. Die 2.4-Dimethyl-pyrrol-essigsäure-(5) wurde als ein braunes, dickflüssiges Öl erhalten, das nicht krystallisieren wollte. Im selben Zustand ist die Verbindung früher von Fischer und Bartholomäus⁸⁾ auf ringsynthetischem Wege hergestellt worden. Durch Destillation dieser Säure im Vakuum wurden 6.5 g Trimethyl-pyrrol vom Sdp.₁₅ 79–80° erhalten.

0.1666 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 751 mm). — $C_7H_{11}N$. Ber. N 12.83. Gef. N 12.87

Zur Identifizierung wurde die Verbindung in das Bis-[2.4.5-trimethyl-pyrrol-(3)]-methan⁹⁾ vom Schmp. 195° übergeführt.

2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol.

150 g Diazo-essigester werden tropfenweise zu einem Gemisch von 150 g 2.4.5-Trimethyl-pyrrol und 6 g Kupferpulver bei Wasserbad-Temperatur gegeben. Das Reaktionsprodukt zersetzt sich bei der Vakuum-Destillation. Es wurde deshalb mit Kalilauge verseift, zur Entfernung des Unverseiften mit Äther alkalisch extrahiert, angesäuert und wiederum mehrere Male extrahiert. Man erhält nach dem Verdampfen des Äthers eine nicht krystallisierte Säure, die wir in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre zersetzten und dann mit Wasserdampf destillierten. Das übergehende Tetramethyl-pyrrol erstarrt sofort und wiegt 30 g. Aus Petroläther erhält man schöne Blätter vom Schmp. 111°.

0.0954 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 751 mm). — $C_8H_{13}N$. Ber. N 11.37. Gef. N 11.54.

2.5-Bis-[diphenyl-acetyl]-pyrrol (VI).

Man erwärmt ein Gemisch von 15 g frisch destilliertem Pyrrol und 7.5 g Phenyl-benzoyl-diazo-methan auf 50–60°. Sobald die Stickstoff-Entwicklung energisch wird, hört man auf zu erhitzen und kann sogar gelinde kühlen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird mit Eis gekühlt, 100–120 ccm Petroläther zugesetzt und das Reaktionsprodukt nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt. Aus wäßrigem Aceton erhält man schöne Krystalle vom Schmp. 225°. Ausbeute 1.5 g, wobei das überschüssige Pyrrol zurückgewonnen werden kann.

0.1104 g Sbst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1194 g Sbst.: 3.5 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{33}H_{35}O_2N$. Ber. C 84.36, H 5.53, N 3.07. Gef. C 84.31, H 5.98, N 3.34.

Die Verbindung löst sich leicht in warmem Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und ist in Äther unlöslich.

2.4-Dimethyl-5-[diphenyl-acetyl]-pyrrol (IV).

18 g Phenyl-benzoyl-diazo-methan werden mit 38 g 2.4-Dimethyl-pyrrol auf 60–80° erwärmt. Die Reaktion verläuft unter Wärmeabgabe. Nach Aufhören der Stickstoff-Entwicklung gibt man 10–15 ccm Petrol-

⁸⁾ B. 45, 1919 [1912].

⁹⁾ H. Fischer u. C. Nenitzescu, A. 443, 123 [1925].

äther hinzu, kühlt gut ab und krystallisiert aus Alkohol um. Schmp. 169°. Aus der Mutterlauge konnten 22 g Dimethyl-pyrrol zurückgewonnen werden.

0.1054 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 5.0 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₀H₁₆ON. Ber. C 83.00, H 6.62, N 4.84. Gef. C 83.56, H 6.62, N 5.05.

Oxydation: Zu einer Lösung von 2 g Substanz in 30 ccm Eisessig wurde allmählich unter Kühlung eine Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 3 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig zugegeben. Man läßt bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen, erwärmt dann 1 Stde. auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther. Der essigsäure-haltige Äther-Rückstand wurde 2 Stdn. mit 1 g Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich beim Erkalten das Phenyl-hydrazon des Benzophenons vom Schmp. 137° ausschied. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression.

Diphenyl-keten und 2.4-Dimethyl-pyrrol.

2 g Diphenyl-keten werden zu 2 g 2.4-Dimethyl-pyrrol gegeben, wobei sich das Gemisch erwärmt. Zum Schluß erwärmt man einige Minuten im Ölbad im CO₂-Strom auf 150°, kühlt ab und gibt Petroläther hinzu. Es entsteht dieselbe Verbindung vom Schmp. 169° wie oben.

Synthese des 2.4-Dimethyl-5-[diphenyl-acetyl]-pyrrols über die Magnesyl-Verbindung.

Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 0.75 g Magnesium und 3.3 g Äthylbromid werden nacheinander 2.85 g Dimethyl-pyrrol und 6.9 g Diphenyl-essigsäure-chlorid, mit Äther verdünnt, zugegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung des Produkts mittels Ammoniumchlorid-Lösung wird die Verbindung vom Schmp. 169° erhalten, deren Misch-Schmelzpunkt mit der nach der weiter oben beschriebenen Methode erhaltenen keine Depression ergab.

2.4-Dimethyl-5-[α -carbäthoxy-propionyl]-pyrrol (VIII).

10 g 2.4-Dimethyl-pyrrol werden im Ölbad auf 160–170° erwärmt und 10 g Diazo-acetessigester zugetropft. Die Reaktion gelingt nur bei Anwendung sehr reiner Ausgangsmaterialien. Das Reaktionsprodukt wird 12 Stdn. in der Kälte stehen gelassen, dann werden die Krystalle auf Ton vom Öl befreit und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 109°. Ausbeute etwa 3 g.

0.1474 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₂H₁₇O₃N. Ber. C 64.54, H 7.67, N 6.27. Gef. C 64.30, H 7.92, N 6.65.

2.4-Dimethyl-5-propionyl-pyrrol.

1 g der eben beschriebenen Substanz wird in etwa 2 ccm Alkohol gelöst und 1/2 Stde. mit einer Lösung von 1 g Ätzkali in 4 ccm Wasser gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern erhält man eine Verbindung, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 134° zeigt.

0.1406 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 749 mm). — C₉H₁₃ON. Ber. N 9.26. Gef. N 9.45.

Das 2.4-Dimethyl-5-propionyl-pyrrol ist in der Literatur bereits beschrieben, sein Schmelzpunkt aber zu 123° angegeben¹⁰⁾. Zur Klärung stellten wir das 2.4-Dimethyl-5-propionyl-pyrrol auf folgendem synthetischen Wege dar: Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 2.5 g Äthylbromid und 0.8 g Magnesium, werden 2 g Propionylchlorid, mit Äther verdünnt, zugegeben. Beim Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung und Umkrystallisieren des Produkts aus Wasser erhält man die gleiche Verbindung vom Schmp. 134°, wie über die Diazoverbindung.

1-Methyl-pyrrol-essigsäure-(2)-äthylester.

Man verfährt in diesem Falle wie beim einfachen Pyrrol. Aus 65 g *N*-Methyl-pyrrol, 2 g Kupferpulver und 35 g Diazo-essigester wurden 12 g *N*-Methyl-pyrrol-essigsäure-ester als schwach gelbliches Öl vom Sdp.₂₈ 137° gewonnen und 40 g *N*-Methyl-pyrrol zurückerhalten.

$d_4^{18} = 1.0582$; $n_D^{18} = 1.49078$; M_D ber. für $C_8H_{13}O_2N < \bar{1}$ 46.10, gef. 45.72-0.2118 g Sbst.: 0.5004 g CO₂, 0.1514 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_8H_{13}O_2N$. Ber. C 64.63, H 7.83, N 6.38. Gef. C 64.45, H 7.99, N 8.68.

Bei der Vakuum-Destillation, die zur Gewinnung der Verbindung dient, bleiben erhebliche Mengen einer braunen, schmierigen Masse zurück, aus welcher durch Kochen mit Natronlauge geringe Mengen der weiter unten beschriebenen *N*-Methyl-pyrrol-di-essigsäure gewonnen werden. Bei der Umsetzung mit Diazo-essigester tritt also teilweise auch Disubstitution ein.

1-Methyl-pyrrol-essigsäure-(2)

wurde aus dem Ester durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Aus Ligroin werden schöne Blättchen vom Schmp. 112° erhalten.

6.5180 mg Sbst.: 0.555 ccm N (12°, 761 mm). — $C_7H_9O_2N$. Ber. N 10.06. Gef. N 10.21.

1-Methyl-pyrrol-di-essigsäure-(2,5) (IX).

19 g *N*-Methyl-pyrrol-essigsäure-ester und 0.5 g Kupferpulver werden bei Wasserbad-Temperatur mit 19 g Diazo-essigester kondensiert. Die Umsetzung dauert 2 Stdn. Alsdann wird das Produkt filtriert und das überschüssige Ausgangsmaterial im Vakuum (Ölbad-Temperatur 160–170°) verjagt. Der Rückstand, 28 g, wird mit 20 ccm Alkohol aufgenommen und mit 35 g Kalilauge (1:1) verseift. Die Verseifung ist zu Ende, wenn sich eine Probe in Wasser klar auflöst. Man gibt nun ein gleiches Volumen Wasser hinzu, zieht mit Äther alkalisch aus, säuert bis zur kongosauren Reaktion an und zieht wiederum mehrere Male mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält rhombische Blättchen, die sich einige Grade oberhalb 150° zersetzen.

0.1238 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. C 54.82, H 5.58. Gef. C 54.60, H 6.05.

Da die Verbindung keinen Schmelzpunkt besitzt, versuchten wir, sie durch Überführung in einen Ester zu charakterisieren. Die Esterifizierung mit Alkohol und Säure gelang wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht;

¹⁰⁾ Küster u. Kurtz, C. 1925, I 2081.

dagegen reagiert sie glatt mit Diazo-methan in methylalkohol. Lösung und liefert eine aus Alkohol in Nadeln schön krystallisierende Verbindung, die bei 56° schmilzt. Dieses Produkt hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie der Dimethylester der *N*-Methyl-pyrrol-di-essigsäure.

0.1116 g Sbst.: 0.2406 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 6.1 ccm N (17.5°, 759 mm).

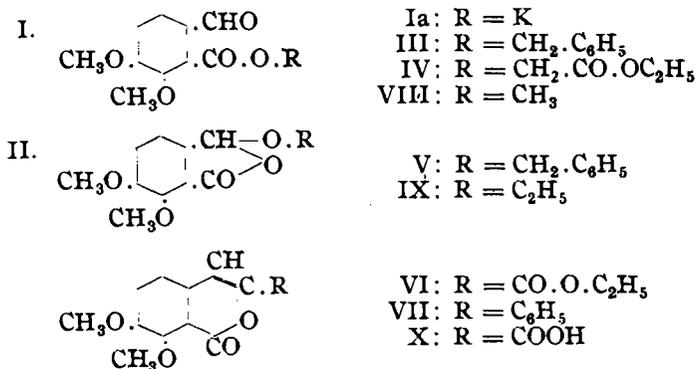
C₁₁H₁₅O₄N. Ber. C 58.63, H 6.72, N 6.22. Gef. C 58.77, H 7.01, N 6.43.

Eine Verbindung von gleicher Konstitution ist von Willstätter und Bonner¹¹⁾ ringsynthetisch hergestellt worden und schmilzt bei 170–171°, ist also von unserer verschieden. Um den Widerspruch aufzuklären, stellten wir die *N*-Methyl-pyrrol-di-essigsäure nach Willstätters Angaben durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der Aceton-dicarbonestersäure dar. Der erhaltene Diäthylester wurde zur freien Di-essigsäure verseift, welche äußerlich unserem Produkte sehr ähnlich sieht. Durch Behandeln dieser Säure mit Diazo-methan-Lösung erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 56°, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und den Misch-Schmelzpunkt als identisch mit unser Verbindung erwies. An der Identität der auf beiden Wegen gewonnenen 1-Methyl-pyrrol-di-essigsäuren-(2.5) kann also nicht gezweifelt werden. Worauf die Isomerie der beiden Methylester beruht, sollen weitere Versuche zeigen.

300. Paul Schorigin, W. Issagulan, und W. Below: Untersuchungen im Gebiete der Opiansäure, II. Mittel.: Über die Veresterung der Opiansäure und über die innere Kondensation einiger ihrer Ester.

(Eingegangen am 5. Juni 1931.)

Die Opiansäure gibt bekanntlich zwei Reihen isomerer Ester: normale oder α -Ester (I) und *pseudo*- oder ψ -Ester (II). Die ψ -Ester bilden



¹¹⁾ A. 422, 24 [1920].