

Synthese von Pyrrolmono-, -di- und -tricarbaldehyden

Theodor Severin* und Ingolf Ipach

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
D-8000 München 2, Sophienstr. 10

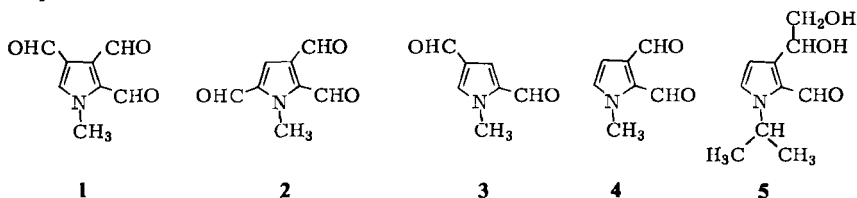
Eingegangen am 14. November 1974

Durch Umsetzung von Pyrrolen mit α -Dicarbonylverbindungen und anschließende Perjodat-Oxidation lassen sich Pyrrolmonocarbaldehyde (17a, 20a, b, 25, 27) und -dicarbaldehyde (18a, c, 21a, b, 23) darstellen.

Synthesis of Pyrrolemono-, -di-, and -tricarbaldehydes

Pyrrolecarbaldehydes (17a, 20a, b, 25, 27) and pyrroledicarbaldehydes (18a, c, 21a, b, 23) can be prepared by reaction of pyrroles with α -dicarbonyl compounds and subsequent oxidation with periodate.

Bräunungen von Lebensmitteln, wie sie beim Rösten, Backen oder Braten auftreten, sind zum großen Teil durch Umsetzungen von Kohlenhydraten mit Aminosäuren bedingt. Im Eiweiß wird dabei vor allem die Aminogruppe der Lysin-Seitenkette von reduzierenden Zuckern angegriffen^{*)}. Als Modellreaktion haben wir verschiedene Pentosen und Hexosen mit Methylammoniumacetat in wäßriger Lösung erhitzt. Nach Oxidation mit Perjodat konnten wir die beiden isomeren Pyrroltricarbaldehyde 1 und 2¹⁾ sowie die Pyrroldicarbaldehyde 3 und 4²⁾ isolieren.



Das Ergebnis besagt, daß reduzierende Zucker mit Methylamin zu Pyrrolcarbaldehyden mit zusätzlichen Polyhydroxyalkyl-Seitenketten reagieren. Eine derartige Verbindung, nämlich 3-(1,2-Dihydroxyäthyl)-1-isopropyl-2-pyrrolcarbaldehyd (5), isolierten wir nach Umsetzung von Xylose mit Isopropylammoniumacetat¹⁾. 5-Hydroxymethyl-1-methyl-2-pyrrolcarbaldehyd (25), die einfachste Verbindung dieses Typs, wurde aus Glucose erhalten³⁾. Die GC-MS-Analyse derartiger Reaktionsmischungen ergab, daß weitere

^{*)} K. Eichner, Dtsch. Lebensm.-Rundsch. 69, 4 (1973).

¹⁾ Th. Severin und U. Krönig, Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. 152, 42 (1973).

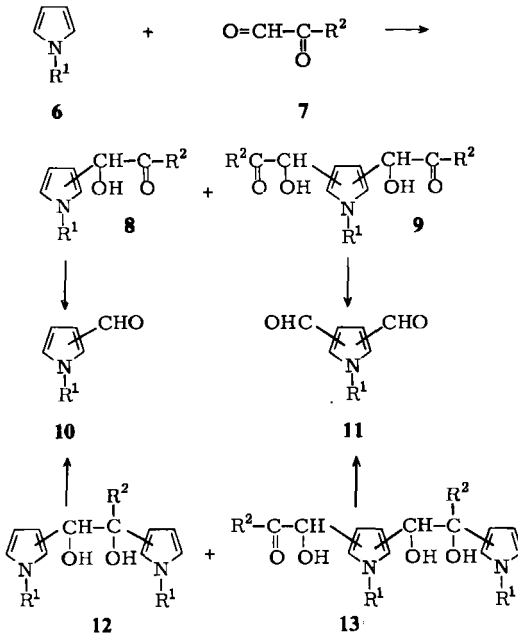
²⁾ U. Krönig, Dissertation, Univ. München 1974.

³⁾ G. Jurch und J. H. Tatum, Carbohydr. Res. 15, 233 (1970).

ähnliche Pyrrollderivate gebildet werden. Um diese Produkte eindeutig identifizieren zu können, benötigten wir eine einfache und schonende Methode zur Formylierung von Pyrrolderivaten.

Da Pyrrolcarbaldehyde in der präparativen Pyrrolchemie eine zentrale Stellung einnehmen, sind verschiedenartige Synthesen beschrieben worden⁴⁾. Als besonders leistungsfähig hat sich in vielen Fällen die Vilsmeier-Reaktion erwiesen. Bei der Darstellung von Pyrrolpolycarbaldehyden ist jedoch von Nachteil, daß die zuerst eingeführte Aldehydgruppe den Kern desaktiviert. Nach unseren Versuchen versagt die Vilsmeier-Methode bei Pyrrolen mit α -Hydroxyalkyl-Seitenketten. Das ist verständlich, da eine α -ständige OH-Gruppe eine besondere Säurelabilität bedingt.

Der von uns eingeschlagene Weg beruht auf folgender Überlegung: Pyrrollderivate sollten mit α -Dicarbonylverbindungen in annähernd neutraler Lösung zu Verbindungen der allgemeinen Struktur **8**, **9** und **12**, **13** reagieren können⁵⁾.



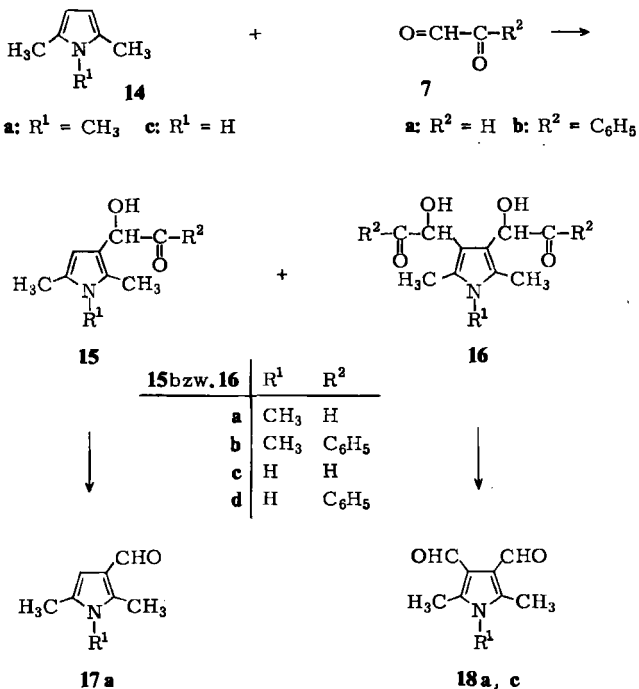
Durch anschließende Umsetzung mit Perjodat würden dann unter insgesamt relativ schonenden Bedingungen Pyrrolmono- und -dicarbaldehyde (evtl. auch Pyrroltricarbaldehyde) gebildet werden. Es ist allerdings bekannt, daß Pyrrole mit Aldehyden leicht zu Dipyrrolylmethan-Derivaten umgesetzt werden können. Auch aus Glyoxal und Pyrrol erhielt man bei Kondensation in saurem Medium Tetrapyrrolyläthan⁶⁾. Tatsächlich hat sich jedoch der von uns eingeschlagene Weg als brauchbar erwiesen.

⁴⁾ A. Gossauer, *Organische Chemie in Einzeldarstellungen, die Chemie der Pyrrole*, Bd. 15, S. 289, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.

⁵⁾ 2-(1-Hydroxy-2-oxo-2-phenyläthyl)pyrrol wurde bereits dargestellt. G. I. Zhungietu und F. N. Chukhrui, *Zh. Vses. Khim. Obshest.* 15, 586 (1970) [*C. A.* 74, 53383m (1971)].

⁶⁾ H. Fischer und H. Gademann, *Liebigs Ann. Chem.* 550, 196 (1942).

Erhitzt man 1,2,5-Trimethylpyrrol (**14a**) mit überschüssigem Glyoxal und oxidiert anschließend mit Perjodat, so erhält man den Dialdehyd **18a**, daneben den Monoaldehyd **17a**. Mit stöchiometrischen Mengen Glyoxal dagegen wird **17a** zum Hauptprodukt. Bessere Ausbeuten ergibt eine analoge Reaktionsfolge mit Phenylglyoxal (43% **17a** und 41% **18a**). Die Zwischenprodukte **15b** und **16b** sind in reiner Form isolierbar.

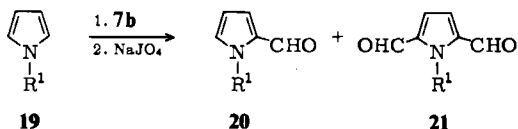


Nach Vilsmeier lassen sich **17a** und **18a** in 18 bzw. 9proz. Ausbeute darstellen. Aus 1-Methylpyrrol (**19a**) erhält man mit Phenylglyoxal nach Perjodat-Oxidation je nach Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten die Aldehyde **20a** oder **21a** (max. 40 bzw. 46% Ausbeute). Ein 2,4-Isomeres oder die Bildung eines Pyrroltricarbaldehyds wurde nicht beobachtet. Offenbar reagieren die Substitutionsprodukte des Typs **9** mit Phenylglyoxal nicht mehr weiter.

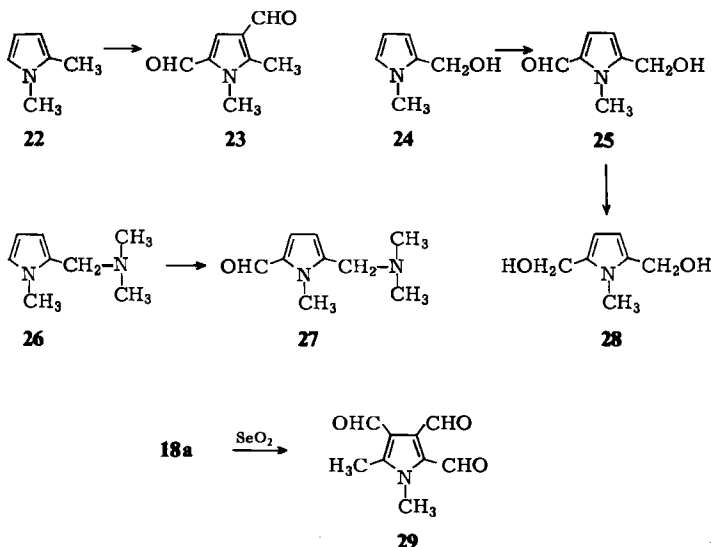
Unter gleichen Bedingungen lassen sich die am Stickstoff unsubstituierten Pyrrole **19b** und **14c** umsetzen. Der Pyrroldicarbaldehyd **21b** ist so auf einfache Weise in 21proz. Ausbeute zugänglich. Bei der Reaktion von Pyrrol mit DMF/POCl₃⁷⁾ dagegen wurde neben 2-Pyrrolcarbaldehyd (38%) 2,4-Pyrrolcarbaldehyd in 9proz. Ausbeute erhalten; das 2,5-Isomere entsteht dagegen nur in sehr geringer Menge (0,3%). 1,2-Dimethylpyrrol (**22**) läßt sich mit überschüssigem Phenylglyoxal/Perjodat zum Dicarbaldehyd **23** umsetzen. Die vorher beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß bevorzugt die freie α -Stellung

⁷⁾ T. M. Cresp und H. V. Sargent, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 807.

angegriffen wird, andererseits erfolgt bei einem Überschuß von Phenylglyoxal nicht gleichzeitig eine Substitution in 2- und 3-Stellung. Daher nehmen wir an, daß das aus **22** erhaltene Produkt als 5-Dimethyl-2,4-pyrroldicarbaldehyd anzusehen ist.



a: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ b: $\text{R}^1 = \text{H}$



Im Gegensatz zu **22** reagiert 2-Hydroxymethyl-1-methylpyrrol (**24**) auch mit einem Überschuß an Phenylglyoxal/Perjodat nur zum Monocarbaldehyd **25**. Diese Verbindung wird durch Natriumborhydrid zu 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1-methylpyrrol (**28**) reduziert. Die symmetrische Anordnung der Substituenten in **28** (und damit auch die Struktur von **25**) folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum. **25** wurde früher in schlechter Ausbeute (1.7%) durch Umsetzung von 5-(Hydroxymethyl)furfural mit Methylamin dargestellt³⁾. Auch 2-Dimethylaminomethyl-1-methylpyrrol (**26**) reagiert mit einem Überschuß an Phenylglyoxal/Perjodat nur zur Monoverbindung **27**.

18a läßt sich mit SeO_2 zu 1,5-Dimethyl-2,3,4-pyrroltricarbaldehyd (**29**) oxidieren; ein Pyrroltetracarbaldehyd wurde unter diesen Bedingungen nicht isoliert.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Innerer Standard Tetramethylsilan für CDCl_3 , D_3CCOCD_3 und CD_3OD ; Massenspektren: Varian CH7-Gerät bei 70 eV und 160°C Ionenquellentemp.; präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} der Firma Merck, Laufmittel Benzol/Essigester 3 : 7 (A), Benzol/Essigester 5 : 2 (B) und Benzol/Essigester 1 : 1 (C).

3-(1-Hydroxy-2-oxo-2-phenyläthyl)-1,2,5-trimethylpyrrol (**15b**): 0.27 g 1,2,5-Trimethylpyrrol und 0.34 g Phenylglyoxal werden in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abkühlen und dampft i. Vak. bei 40°C ein. Der Rückstand wird mit Äther gewaschen. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 138°C, Ausb. 37%.

IR (KBr): 3500 (OH), 1680 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.10$ ppm (s, CH_3), 2.34 (s, CH_3), 3.34 (s, NCH_3), 4.13 (d, $J = 4.8$ Hz, OH, verschwindet nach D_2O -Austausch), 5.62 (s, CH), 5.91 (d, $J = 4.8$ Hz, CH, s nach D_2O -Austausch), 7.10–8.20 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (234.3) Ber. C 74.05 H 7.04 N 5.76

Gef. C 73.87 H 6.90 N 5.80 Mol.-Masse 234 (MS)

3,4-Bis(1-hydroxy-2-oxo-2-phenyläthyl)-1,2,5-trimethylpyrrol (**16b**): Vorschrift zur Darstellung siehe **15b**, jedoch mit 0.27 g 1,2,5-Trimethylpyrrol und 0.68 g Phenylglyoxal. Der Rückstand wird mit kaltem Methanol gewaschen. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 193–195°C (Zers.), Ausb. 39%.

IR (KBr): 3400 (br., OH), 1680 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.97$ ppm (s, 2CH_3), 3.20 (s, NCH_3), 4.39 (d, $J = 4.6$ Hz, 2OH , verschwindet nach D_2O -Austausch), 6.10 (d, $J = 4.6$ Hz, 2CH , s nach D_2O -Austausch), 7.10–8.20 (m, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (377.4) Ber. C 73.19 H 6.14 N 3.71

Gef. C 73.47 H 6.04 N 3.50 Mol.-Masse 377 (MS)

2,5-Bis(1-hydroxy-2-oxo-2-phenyläthyl)-1-methylpyrrol: Vorschrift zur Darstellung siehe **15b**. Ausgangsmengen: 0.81 g 1-Methylpyrrol und 2.68 g Phenylglyoxal. Der Rückstand wird mit wenig Benzol gewaschen. Aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 139–141°C, Ausb. 55%.

IR (KBr): 3460 (OH), 1680 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (349.4) Ber. C 72.13 H 5.48 N 4.01

Gef. C 72.50 H 5.45 N 3.92 Mol.-Masse 349 (MS)

1,2,5-Trimethyl-3-pyrrolcarbaldehyd (**17a**)

a) 0.27 g 1,2,5-Trimethylpyrrol und 0.34 g Phenylglyoxal werden in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab, entfernt Benzol i. Wasserstrahlvak. bei 40°C, löst den dunkelbraunen Rückstand in 30 ml Dioxan, fügt die gesättigte wäbr. Lösung von 1.1 g Natriumperjodat hinzu und rührt 6 h bei Raumtemp. im Dunkeln. Man saugt von ungelösten Anteilen ab und extrahiert das Filtrat mit Methylenchlorid. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird dieser Extrakt durch PSC mit Laufmittel A getrennt. Die fluoreszenzlöschende Zone mit R_f 0.5–0.6 wird abgetrennt und mit Äthanol extrahiert. Reinigung der Substanz durch Sublimation bei 90–95°C/0.05 Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 95°C (Lit.⁸⁾ 96°C), Ausb. 43%.

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.26$ ppm (d, $J = 1.0$ Hz, CH_3), 2.53 (s, CH_3), 3.47 (s, NCH_3), 6.33 (q, $J = 1.0$ Hz, CH), 9.77 (s, CHO). — MS: $m/e = 137$ (78%, M^+), 136 (100), 108 (40), 67 (17), 56 (17).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ (137.2) Ber. C 70.04 H 8.08 N 10.21

Gef. C 69.70 H 7.91 N 10.49 Mol.-Masse 137 (MS)

b) 0.54 g 1,2,5-Trimethylpyrrol und 2.9 g 30proz. wäbr. Glyoxallösung werden in 20 ml Wasser/Dioxan (1 : 2) 1 h auf 60°C erhitzt. Man kühlt auf 0°C ab, fügt die gesättigte wäbr. Lösung von

6.4 g Natriumperjodat und 2.5 g Kaliumhydrogencarbonat zu und rührt noch 6 h im Eisbad. Man saugt von ungelösten Anteilen ab und extrahiert das Filtrat mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und dann i. Wasserstrahlvak. stark eingeengt. Man trennt durch PSC mit Laufmittel A. Die fluoressenzlöschende Zone mit R_F 0.3 bis 0.4 enthält **18a**, die mit R_F 0.5–0.6 enthält **17a**. Die Zonen werden abgetrennt und mit Äthanol eluiert. Ausb. an **17a** 6%; Ausb. an **18a** 15%.

1,2,5-Trimethyl-3,4-pyrroldicarbaldehyd (18a): Vorschrift zur Darstellung siehe **17a a**). Ausgangsmengen: 0.27 g 1,2,5-Trimethylpyrrol und 0.68 g Phenylglyoxal. Hier wird die Zone mit R_F 0.3–0.4 mit Äthanol eluiert. Reinigung der Substanz durch Sublimation bei 135–140°C/0.05 Torr. Aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Lit.⁸⁾ 160°C), Ausb. 41%.

IR (KBr): 1660 (CO), 1640 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.58 ppm (s, 2CH₃), 3.54 (s, NCH₃), 10.36 (s, 2CHO).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (165.2) Ber. C 65.45 H 6.72 N 8.48

Gef. C 65.02 H 6.55 N 8.55 Mol.-Masse 165 (MS)

1-Methyl-2-pyrroldicarbaldehyd (20a): 0.40 g 1-Methylpyrrol und 0.34 g Phenylglyoxal werden in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab, entfernt Benzol i. Wasserstrahlvak. und nimmt den Rückstand in wenig Methylenchlorid auf. Diese Lösung wird durch PSC mit Laufmittel C aufgetrennt. Man isoliert die Zone mit R_F 0.47–0.60, eluiert mit Äthanol, dampft i. Wasserstrahlvak. ein und löst den öligen, braunen Rückstand in 20 ml Dioxan. Diese Lösung wird mit einer gesättigten wäbr. Lösung von 0.53 g Natriumperjodat versetzt und 6 h bei Raumtemp. im Dunkeln unter gelegentlichem Rühren stehengelassen. Man saugt von ungelösten Anteilen ab und schüttelt das Filtrat mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird zur Beseitigung von mitentstandener Benzoesäure mit 20proz. wäbr. Kaliumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Man dampft i. Vak. ein, das zurückbleibende bräunliche Öl wird durch Destillation bei 60°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 40%. Nach Spektren identisch mit einem im Handel erhältlichen Produkt (EGA-Chemie KG).

1-Methyl-2,5-pyrroldicarbaldehyd (21a): 0.349 g 2,5-Bis(1-hydroxy-2-oxo-2-phenyläthyl)-1-methylpyrrol werden in 20 ml Dioxan gelöst. Man gibt eine gesättigte wäbr. Lösung von 0.856 g Natriumperjodat hinzu, läßt 5 h im Dunkeln bei Raumtemp. stehen, saugt von ungelösten Anteilen ab und schüttelt das Filtrat mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit einer 20proz. wäbr. Kaliumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei 50°C. Die Kristalle werden durch Sublimation bei 70°C/0.1 Torr gereinigt. Farblose Kristalle, Schmp. 97°C (Lit.⁷⁾ 95–96°C), Ausb. 84%.

IR (KBr): 1670 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 4.34 ppm (s, NCH₃), 7.03 (s, 2CH), 9.99 (s, 2CHO). – MS: m/e = 137 (100%, M⁺), 136 (55), 109 (35), 108 (42), 68 (51), 53 (49), 39 (58).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ (137.1) Ber. C 61.31 H 5.14 N 10.21

Gef. C 61.01 H 4.91 N 10.38 Mol.-Masse 137 (MS)

1,5-Dimethyl-2,4-pyrroldicarbaldehyd (23): Darstellung siehe **17a a**). Jedoch Ausgangsmengen: 0.095 g 1,2-Dimethylpyrrol, 0.268 g Phenylglyoxal und 0.856 g Natriumperjodat. Hier wird bei der PSC das Laufmittel B verwendet. Man isoliert die Zone mit R_F 0.4–0.5. Reinigung durch Sublimation bei 90°C/0.05 Torr. Farblose Kristalle vom Schmp. 99°C, Ausb. 25%.

IR (KBr): 1660 cm^{-1} (CO). – MS: m/e = 151 (94%, M⁺), 150 (100), 122 (30), 94 (20), 53 (41), 42 (45).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (151.2) Ber. C 63.57 H 6.00 N 9.27

Gef. C 63.29 H 6.04 N 8.98 Mol.-Masse 151 (MS)

⁸⁾ E. Ghigi und A. Drusiani, Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Classe Sci. Fis. 11, 14 (1957) [C. A. 52, 11818a (1958)].

2-Pyrrolcarbaldehyd (20b): Darstellung siehe 20a. Ausgangsmengen: 0.167 g Pyrrol, 0.34 g Phenylglyoxal und 1.07 g Natriumperjodat. Man eluiert die Zone mit R_F 0.7–0.8 mit Äthanol. Reinigung durch Sublimation bei 40°C/0.1 Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 45°C (Lit.⁹⁾ 45°C), Ausb. 21%. Nach Spektren identisch mit einem im Handel erhältlichen Produkt (EGA-Chemie KG).

2,5-Pyrroldicarbaldehyd (21b): Darstellung siehe 20a. Ausgangsmengen: 0.167 g Pyrrol, 0.68 g Phenylglyoxal und 2.14 g Natriumperjodat. Man isoliert die Zone mit R_F 0.3–0.5 und eluiert mit Äthanol. Reinigung durch Sublimation bei 70–75°C/0.05 Torr. Aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 121°C (Lit.⁷⁾ 121–122°C), Ausb. 21%.

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.07\text{--}7.12$ ppm (m, 2CH, s nach D_2O -Austausch), 9.91 (s, 2CHO). – MS: $m/e = 123$ (100%, M^+), 122 (68), 94 (32), 66 (45), 39 (45).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (123.1) Ber. C 58.54 H 4.09 N 11.38
Gef. C 58.35 H 4.07 N 11.45 Mol.-Masse 123 (MS)

2,5-Dimethyl-3,4-pyrroldicarbaldehyd (18c): Darstellung siehe 17a. Ausgangsmenge 0.24 g 2,5-Dimethylpyrrol, 0.68 g Phenylglyoxal und 2.14 g Natriumperjodat. Man eluiert die Zone mit R_F 0.20–0.25 mit Äthanol. Reinigung der Substanz durch Sublimation bei 145°C/0.05 Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 205°C (Lit.⁸⁾ 207°C), Ausb. 15%.

IR (KBr): 1620 (CO), 1670 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 2.51$ ppm (s, 2 CH_3), 10.27 (s, 2CHO). – MS: $m/e = 151$ (93%, M^+), 150 (39), 122 (100), 94 (71), 42 (71).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (151.2) Ber. C 63.57 H 6.00 N 9.27
Gef. C 63.31 H 5.81 N 9.17 Mol.-Masse 151 (MS)

5-Hydroxymethyl-1-methyl-2-pyrrolcarbaldehyd (25): 0.277 g 2-Hydroxymethyl-1-methylpyrrol und 0.68 g Phenylglyoxal werden in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab und entfernt das Benzol i. Vak. Der rotbraune Rückstand wird in 20 ml Dioxan gelöst und mit gesättigter wäbr. Lösung von 2.14 g Natriumperjodat versetzt. Man rührt im Dunklen bei Raumtemp. noch 4 h, saugt von ungelösten Anteilen ab und schüttelt das Filtrat mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit wäbr. 20proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man trennt den i. Vak. eingengten Extrakt durch PSC mit Laufmittel B, isoliert die Zone mit R_F 0.35 bis 0.48 und eluiert mit Äthanol. Reinigung durch Sublimation bei 80°C/0.01 Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 24°C (Lit.³⁾ 24°C), Ausb. 14%.

IR (Film auf NaCl): 3100–3650 (br., OH), 1655 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 4.03$ ppm (s, NCH_3), 4.69 (br. s, CH_2 und OH), 6.33 (d, $J = 3.8$ Hz, CH), 7.03 (d, $J = 3.8$ Hz, CH), 9.53 (s, CHO). – MS: $m/e = 139$ (100%, M^+), 138 (18), 122 (43), 110 (14), 57 (30), 55 (36), 42 (30).

5-Dimethylaminomethyl-1-methyl-2-pyrrolcarbaldehyd (27): 0.276 g 2-Dimethylaminomethyl-1-methylpyrrol¹⁰⁾ und 0.536 g Phenylglyoxal werden in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, entfernt Benzol i. Vak., löst den hellbraunen Rückstand in 25 ml Dioxan und fügt die gesättigte wäbr. Lösung von 1.71 g Natriumperjodat hinzu. Man rührt noch 7 h bei Raumtemp. im Dunklen, saugt von ungelösten Anteilen ab und schüttelt das Filtrat mit Methylenchlorid aus. Die wäbr. Phase wird mit 20proz. wäbr. Kaliumhydrogencarbonatlösung versetzt und anschließend mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Reinigung des Öls durch Destillation bei 40°C/0.01 Torr. Farbloses Öl, Sdp. 40°C/0.01 Torr, Ausb. 30%.

⁹⁾ W. Tschelinzeff und A. Terentjeff, Ber. Deut. Chem. Ges. 47, 2653 (1914).

¹⁰⁾ W. Herz und J. L. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4921 (1951).

IR (Film auf NaCl): 1660 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.30$ ppm (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.46 (s, CH_2), 4.07 (s, NCH_3), 6.20 (d, $J = 4.0$ Hz, CH), 6.92 (d, $J = 4.0$ Hz, CH), 9.53 (s, CHO). – MS: $m/e = 166$ (68%, M^+), 122 (100), 94 (66), 58 (69), 42 (51).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85

Gef. C 64.81 H 8.09 N 16.70 Mol.-Masse 166 (MS)

2,5-Bis(hydroxymethyl)-1-methylpyrrol (**28**): 0.139 g **25** in 5 ml Dioxan werden mit einer wäbr. Lösung von 0.08 g Natriumborhydrid versetzt. Man läßt 2 h unter gelegentlichem Rühren bei Raumtemp. stehen, schüttelt dann mit Essigester aus, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. bei 60°C ein. Der Rückstand besteht aus farblosen Kristallen, die sich nach kurzer Zeit rötlich färben. Reinigung durch Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.05$ Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 113°C (Lit.¹¹) $113\text{--}114^\circ\text{C}$), Ausb. 75%.

IR (KBr): $3560\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.67$ ppm (s, NCH_3), 3.90 (t, $J = 5.0$ Hz, 2OH, verschwindet nach D_2O -Austausch), 4.50–4.67 (m, 2 CH_2 , s nach D_2O -Austausch). – MS: $m/e = 141$ (97%, M^+), 124 (100), 107 (50), 94 (51), 82 (47), 67 (39), 53 (38), 42 (45).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (141.2) Ber. C 59.56 H 7.85 N 9.92

Gef. C 59.82 H 7.63 N 9.75 Mol.-Masse 141 (MS)

1,5-Dimethyl-2,3,4-pyrroltricarbaldehyd (**29**): Zu einer siedenden Lösung von 0.111 g Selen-dioxid in 2 ml Dioxan gibt man 0.082 g **18 a**, kocht 4 h unter Rückfluß und filtriert kalt von ausgefallenen Selen ab. Das Filtrat wird durch PSC mit Laufmittel C aufgetrennt. Man isoliert die Zone mit R_F 0.50–0.65 und eluiert mit Methanol. Reinigung durch Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.01$ Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 142°C , Ausb. 28%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.66$ ppm (s, CH_3), 4.00 (s, NCH_3), 10.33, 10.37 und 10.69 (3s, 3CHO).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.82

Gef. C 60.05 H 4.80 N 7.89 Mol.-Masse 179 (MS)

¹¹ W. W. Tschelinzew und B. W. Maxorow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**, 748 (1916) [C. **1923**/I, 1505].