

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 18. Mitt.:

Über die Einwirkung von Diazomethan auf substituierte
Benzylidenmeldrumsäuren und ähnliche Verbindungen

Von

P. Schuster, F. Wessely* und A. Stephen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Mai 1967)

Es wird die Reaktion der Kondensationsprodukte (1—3) von Meldrumsäuren² mit Diazomethan in Methanol/Äther beschrieben, die zu den Cyclopropanverbindungen **1 b**—**3 b** führt. Diese Reaktionsweise ist bekannt und auch nach quantenchemischen Berechnungen des einen von uns (P. Schuster) zu erwarten.

Eine neue, bisher nicht beobachtete Reaktion wurde bei der Verbindung **4** gefunden. Bei verschiedenen Temperaturen führt die Reaktion mit CH_2N_2 in Methanol/Äther (außer zu den Verbindungen **4 a** und **4 b**) zu **4 c**. In CHCl_3 entsteht nur **4 b** neben viel allem Anschein nach hochmolekularen Produkten.

The reaction is described of the condensation products of Meldrum's acid with aldehydes **1**—**3**² with diazomethane in methanol/ether, which leads to the cyclopropane compounds **1 b**—**3 b**. This is a known mode of reaction and is predicted by quantum chemical calculations of P. Schuster.

A reaction hitherto unobserved was found in the case of the compound **4**. The reaction with CH_2N_2 in methanol/ether at various temperatures yields the compound **4 c** as well as **4 a** and **4 b**. In CHCl_3 the reactions yields only **4 b** in addition to many other high molecular weight products.

In Fortsetzung früherer Arbeiten¹ haben wir die Einwirkung von Diazomethan auf die schon früher² beschriebenen Kondensationsprodukte

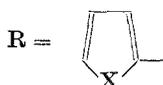
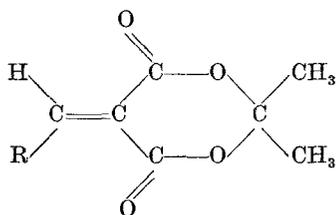
* Herrn Prof. Dr. F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. Billek, O. Saiko, A. Stephen und F. Wessely, Mh. Chem. **97**, 633 (1966).

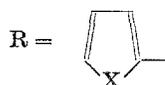
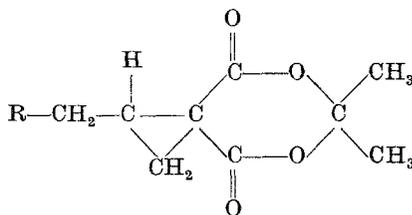
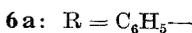
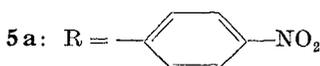
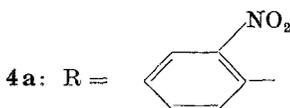
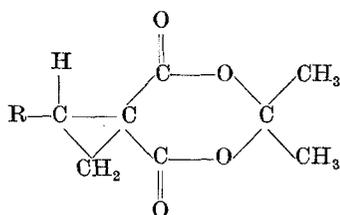
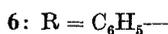
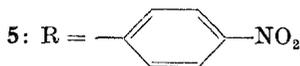
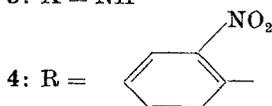
² P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 53 (1964).

der Meldrumsäure (1—4) untersucht. Es handelt sich also um Verbindungen vom Typ der Benzylidenmeldrumsäure 6. Diese liefert bei der genannten Reaktion neben 6 a bei steigender Temperatur 6 b³.

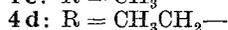
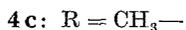
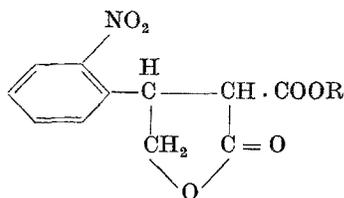
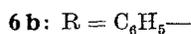
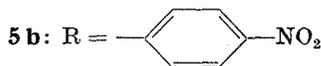
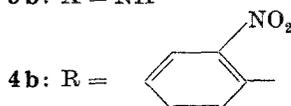
Der eine von uns (P. Schuster) hat an unserem Institut Berechnungen angestellt⁴, nach welchen die Verbindungen 1—3 bevorzugt 1 b, 2 b



- 1: X = O
2: X = S
3: X = NH



- 1b: X = O
2b: X = S
3b: X = NH



³ G. Swoboda (geb. Adametz), A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1355 (1964).

⁴ P. Schuster, Dissertat. Univ. Wien 1966, S. 345.

und **3 b** ergeben sollten. Das ist auch in der Tat experimentell gefunden worden. Weitere Untersuchungen mit diesen Verbindungen wurden noch nicht ausgeführt.

Die Reaktion von **4** mit Diazomethan verdient im Zusammenhang mit den Ergebnissen, die früher beschrieben waren, Interesse.

In dieser Arbeit¹ wurde untersucht, ob bei der Einwirkung von Diazomethan bei der Bildung von Verbindungen des Typs **6 a** bzw. **6 b** eine „Wanderungstendenz“ der durch Elektronendonatoren bzw. Acceptorgruppen substituierten Phenylreste ähnlich wie bei anderen Umlagerungen festgestellt werden kann. Im Fall der Verbindung **5** wurde ein bisher nicht geklärter Lösungsmiteleinfluß gefunden. In Methanol wurden erwartungsgemäß 90% **5 a**, in Chloroform aber 80% **5 b** gefunden.

In Tab. 1 sind die bei der Einwirkung von Diazomethan auf **4** erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Wir finden also auch bei **4** den oben erwähnten Lösungsmiteleinfluß. Mit CH₃OH als Reaktionsmedium findet wieder keine Wanderung des o-Nitrophenylrestes statt, wohl aber dann, wenn man in Chloroform arbeitet.

Das in Methanol als Reaktionsmedium vorwiegend gebildete Produkt **4 c** entspricht einem experimentell bisher nicht aufgefundenen Typ. Die Möglichkeit, daß einer der beiden Oxosauerstoffe des Acylalringes das nucleophile Reaktionszentrum darstellt und so γ -Lactone vom Typ der Verbindung **4 c** entstehen könnten, wurde schon früher diskutiert³, bisher wurden aber keine derartigen Stoffe isoliert. Die Konstitution der Verbindung **4 c** konnte aus folgenden Ergebnissen abgeleitet werden: Bei einer Summenformel C₁₂H₁₁NO₆ ist eine OCH₃-Gruppe vorhanden. Gegen das Ausgangsmaterial (C₁₃H₁₁NO₆) ist formal ein Verlust von einem C-Atom eingetreten; er muß aber größer sein, da ja durch das Diazomethan eine Zufuhr von CH₂-Gruppen erfolgt sein muß.

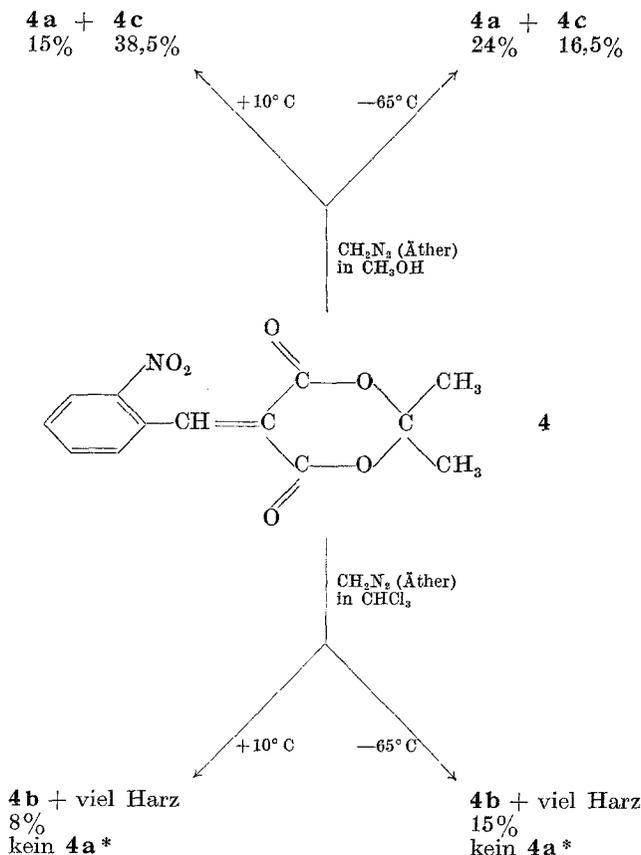
Der Acylalring ist nicht mehr vorhanden: statt der für den Acylalring typischen Carbonylbanden treten im IR-Spektrum (KBr-Aufnahme) zwei andere gut voneinander getrennte Banden bei 1790 bzw. 1735 cm⁻¹ auf. Die für die Isopropylidengruppe am Acylalring charakteristische scharfe Doppelbande bei etwa 1390 cm⁻¹ ist verschwunden. Die Methoxygruppe kann nur durch die Spaltung des Acylalringes entstanden sein und muß als *Estergruppe* vorliegen. **4 c** bleibt nämlich beim Kochen mit 10proz. Schwefelsäure/Methanol unverändert. Wird die Einwirkung von Diazomethan auf **4** statt in Methanol in Äthanol ausgeführt, so enthält das Reaktionsprodukt eine Carbäthoxygruppe (**4 d**).

Die Konstitution **4 c** wird allen Befunden gerecht. Die isolierte Verbindung ist eines der beiden möglichen Racemate, denn die Verbindung **4 c** enthält zwei asymmetrische C-Atome.

4 c läßt sich in Methanol-Wassermischungen wie eine einbasische Säure mit NaOH titrieren (N. Äq. = 267, M = 265,2) und weist einen

aktiven Wasserstoff bei der Bestimmung nach *Zerewitinoff* auf. Potentiometrische Titration von **4 c** in Wasser/Methanol (60/40 Vol%) mit 0,5*n*-NaOH zeigt den für eine sehr schwache Säure ($pK_{25^\circ C, 40 \text{ Vol}\% \text{ CH}_3\text{OH}} = 8,8$) zu erwartenden Kurvenverlauf. In demselben Lösungsmittelgemisch sind Benzoesäure ($pK_{25^\circ C, 40 \text{ Vol}\% \text{ CH}_3\text{OH}} = 4,97$)⁵ und Essigsäure ($pK_{25^\circ C, 40 \text{ Vol}\% \text{ CH}_3\text{OH}} = 5,33$)⁵ um fast 4 pH-Wertseinheiten stärkere Säuren.

Tabelle 1. Reaktion von *o*-Nitrobenzylidenmeldrumsäure (**4**) mit Diazomethan.



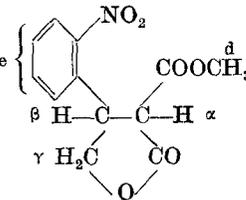
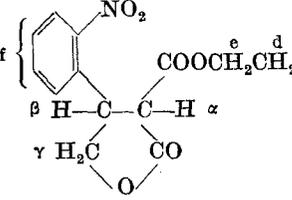
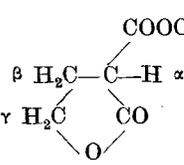
* Dünnschichtchromatographie

Um Auskunft über die Position des aciden Wasserstoffs zu erhalten, wurden die NMR- und UV-Spektren von **4 c** in neutralem und alkalischem Milieu untersucht.

⁵ A. Bacarella, E. Grunwald, H. Marshall und E. Lee-Purlee, J. Org. Chem. **20**, 747 (1950).

Das NMR-Spektrum von **4 c** in CDCl_3 (Tab. 2) zeigt drei Absorptionsbereiche. Bei höchstem Feld liegen die sich überlagernden Signale der drei Methoxyprotonen und eines Protons des Lactonringes. Bei etwas niedrigerem Feld (höherem δ -Wert) erscheinen die Signale der restlichen drei Protonen des Lactonringes. Schließlich folgen noch bei tiefem Feld die Signale der vier aromatischen Protonen.

Tabelle 2. NMR-Spektren von α -Carbalkoxy- γ -butyrolactonen

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)*		
	CDCl_3	CD_3OD	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{CD}_3\text{ONa}$
	α 3,91 [2], $J=6$ $\beta + \gamma$ 4,2–5,1 [M] d 3,82 [1] e 7,3–8,2 [M]	4,2–5,0 [M] 3,77 [1] 7,3–8,1 [M]	3,8–4,8 [M] 3,42 [1] 7,2–8,0 [M]
	α 3,80 [2], $J=5,5$ $\beta + \gamma$ 4,3–5,1 [M] d 1,32 [3], $J=7$ e 4,30 [4], $J=7$ f 7,3–8,2 [M]		
	α 3,50 [M] β 2,6 [M] γ 4,35 [M] d 1,30 [3], $J=7$ e 4,22 [4], $J=7$	zum Vergleich aus ⁶	

* Die Aufspaltung ist in eckiger Klammer angegeben; Kopplungskonstanten in Hz; [M] bedeutet ein komplizierteres „Second-order“-Aufspaltungsbild.

Die Zuordnung des Einprotonensignals zu einem Lactonringproton ist mit Hilfe des NMR-Spektrums von **4 d** möglich, da in diesem Fall keine Überlagerung mit einem zweiten Signal eintritt; das Quartett der Äthylgruppe des Esters fällt in den Absorptionsbereich der restlichen drei Protonen am Lactonring (Tab. 2). Durch Kopplung mit einem Nachbarproton wird das Signal des einzelnen Protons in ein Dublett ($J = 5,5$ Hz) aufgespalten; es ist außerdem noch eine sehr schwache weitere Aufspaltung ($J < 1$ Hz) angedeutet.

Diese Art der Aufspaltung und auch die Lage des Signals entsprechen ganz den Erwartungen für das einzelne Proton am α -Kohlenstoffatom des Lactonringes (vgl. auch die NMR-Daten für das unsubstituierte α -Carb-äthoxy- γ -butyrolacton⁶ in Tab. 2).

Während durch Schütteln der CDCl_3 -Lösung von **4 c** mit D_2O auch nach 24stdg. Stehen kein Signal im Spektrum verschwindet, erfolgt im homogenen Milieu (CD_3OD) sofortiger Austausch des Protons am α -C-Atom gegen D. Die Aufspaltung der übrigen Lactonringprotonen vereinfacht sich durch den Austausch etwas und entspricht dem Habitus nach einem ABC-System. Für die Acidität von **4 c** ist demnach das leicht gegen D austauschbare Proton am α -Kohlenstoffatom des Lactonringes verantwortlich.

Wird der CD_3OD -Lösung NaOCD_3 zugesetzt, so verändert sich das Spektrum weiter. Sämtliche Signale werden erwartungsgemäß infolge der höheren Elektronendichte im Anion zu höherem Feld verschoben. Die stärkste Verschiebung erfahren das Signal der Methoxygruppe und das Signal des Protons am β -C-Atom des Lactonringes. Eine vollständige Deutung der Aufspaltung wird erst nach der Untersuchung einiger Verbindungen mit anderen Substituenten möglich sein. Der anionischen Spezies ist nach den NMR-Befunden die Struktur **4 e** zuzuschreiben.

Ansäuern der alkalischen Lösung mit CF_3COOH liefert das CD_3OD -Spektrum unverändert zurück. Die Säure—Basen-Reaktion verläuft dementsprechend in Methanol reversibel.

Löst man **4 c** in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ mit CD_3COCD_3 als Lösungsvermittler, so erhält man vorerst ein dem $\text{CD}_3\text{ONa}/\text{CD}_3\text{OD}$ -Spektrum ähnliches Aufspaltungsbild. Die sofort einsetzende Verseifung der Estergruppe äußert sich im Spektrum in einem Abnehmen des Signals der Protonen der $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}$ -Gruppe zugunsten des CH_3 -Signals von nicht deuteriertem Methanol. Nach einiger Zeit (1—2 Stdn.) verschwinden auch die Protonen des Lactonringes und es erscheint ein Signal bei $\delta \approx 5,4$ ppm im typischen Absorptionsbereich für olefinische Protonen. Diese Umwandlung diskutieren wir später an Hand der UV-Absorptionsspektren (vgl. S. 1779).

Die aus den NMR-Spektren gewonnenen Resultate werden durch die UV-Spektren voll bestätigt. Das UV-Spektrum von **4 c** in wasserfreiem Methanol ist nur wenig charakteristisch (Abb. 1) in Übereinstimmung mit den Erwartungen für ein o-substituiertes Nitrobenzol. In 0,1*n*- NaOCH_3 -Lösung erscheint im UV-Spektrum von **4 c** eine intensive, ziemlich scharfe Absorptionsbande bei $\lambda = 261 \mu\mu$ (Abb. 1). Sowohl Lage als auch Intensität stimmen mit der UV-Absorption von *Meldrum*-säureanion (**7**) sehr gut überein. Bei koplanarer Anordnung der Carbo-

⁶ L. Maat, A. Sinnema und H. C. Beyerman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 97 (1967).

methoxygruppe enthält **4 e** auch fast genau denselben Chromophor wie **7**. Die etwas größere Intensität der Bande von **4 e** (Tab. 3) wird durch die

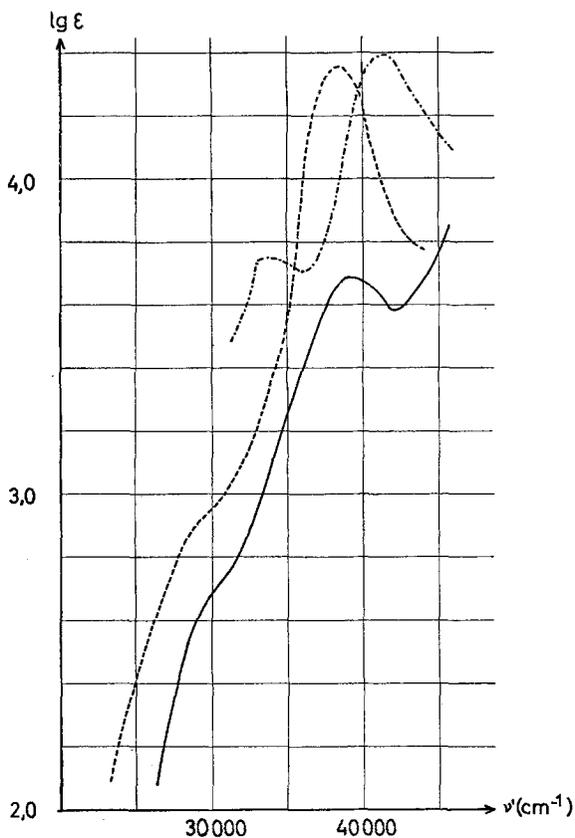
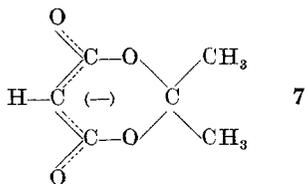
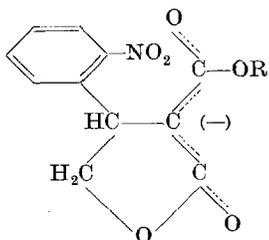


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von α -Carbomethoxy- β -(*o*-nitrophenyl)- γ -butyrolacton (**4 e**)

- in neutralem Methanol
- ⋯ in alkalischem Methanol
- · - in Umwandlungsprodukt (**8**) in 0,1*n*-NaOH

Absorption des *o*-Nitrophenylrestes hervorgerufen. In 0,1*n*-NaOH (10 Vol% CH₃OH) kann die Absorptionsbande bei $\lambda = 263 \mu$, die,



abgesehen von der durch die Lösungsmitteländerung bedingten Rotverschiebung, der Bande in alkalischem Methanol entspricht, nur zu Reaktionsbeginn beobachtet werden. **4 c** wandelt sich in einer einheitlichen Reaktion in eine Verbindung **8** mit ganz anderer UV-Absorption

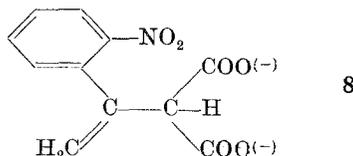
Tabelle 3. UV-Absorptionsspektren von **4 c** in Methanol von verschiedenem pH-Wert

Verbindung	CH ₃ OH(absol.)		0,1 <i>n</i> -CH ₃ ONa/CH ₃ OH(absol.)		Lit.
	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	
4 c	255	3,69	261	4,36	
7	—	—	258	4,14	7

Tabelle 4. UV-Absorption von **4 c** in 0,1*n*-NaOH nach der Umagerung

Verbindung	Lsgsm.	1. Bande		2. Bande		Lit.
		λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	
8	0,1 <i>n</i> -NaOH	297	3,75	243	4,40	
Styrol	C ₂ H ₅ OH	282—273	2,88	248	4,15	8
o-Nitrostyrol	CH ₃ OH	310	3,26	228	4,13	9

um (Abb. 1). Die Reaktion verläuft unter den angeführten Bedingungen (0,1*n*-NaOH, 10 Vol% CH₃OH) in erster Ordnung bezüglich **4 e** (oder **4 c**) mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_{1, T \sim 30^\circ \text{C}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Die Absorption der neuen Verbindung ist der von o-Nitrostyrol recht ähnlich (Tab. 4). Zusammen mit dem Auftreten des NMR-Signals im Bereich olefinischer Protonen (vgl. S. 1777) macht das UV-Spektrum für **8** die angeführte Konstitution sehr wahrscheinlich.



Nach Ansäuern der Lösung zeigt das UV-Spektrum nicht mehr die Absorption der Ausgangsverbindung **4 c**. Die Umwandlung unter Öffnung des Lactonringes war irreversibel erfolgt.

⁷ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron **22**, Suppl. 8, 463 (1966).

⁸ C. Overnberger und D. Tanner, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 371 (1955).

⁹ M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, Mh. Chem. **68**, 326 (1936).

Die Ursachen der Bildung des Lactons **4 c** müssen durch Versuche mit anderen in *o*-Stellung substituierten Benzylidenmeldrumsäuren noch untersucht werden. Auch zur Klärung des Ablaufs der Umwandlung von **4 c** in wäßrigem Alkali sind gegenwärtig noch Untersuchungen im Gange.

Experimenteller Teil

Einwirkung von äther. Diazomethan-Lösung; sie wurde dargestellt nach A. J. Vogel* aus Nitrosomethylharnstoff.

A. Auf *o*-Nitrobenzylidenmeldrumsäure (**4**)

a) In CH₃OH

α) Bei 5—10°

Eine Lösung von 4,0 g **4** in 200 ml absol. CH₃OH wurde auf 5° in Eiswasser abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit äther. CH₂N₂-Lösung versetzt, wobei eine exotherme Reaktion unter N₂-Entwicklung und Entfärbung der Lösung eintrat. Die CH₂N₂-Zugabe wurde so eingestellt, daß die Reaktionstemp. + 10° nicht überstieg. Am Ende der Reaktion bewirkte eine weitere CH₂N₂-Zugabe keinen Temperaturanstieg oder N₂-Entwicklung mehr und die Lösung färbte sich wieder gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, das Polymethylen abfiltriert und die Ätherlösung so oft mit *n*-NaOH ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern der wäßrigen Phase keine Trübung mehr entstand. Dann wurde die Ätherlösung mit H₂O gewaschen, über NaCl getrocknet und der Äther im Vak. abgedampft. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben; **4 a**: Schmp. 111—113° (aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther [*DIPÄ*]).

C₁₄H₁₃NO₆. Ber. C 57,73, H 4,47, N 4,81.
Gef. C 57,42, H 4,36, N 4,73.

Aus den vereinigten Laugeextrakten fiel beim Ansäuern mit 2*n*-HCl ein feiner, weißer Niederschlag aus. Beim Stehen tritt allmählich Dunkelrotfärbung der Lösung ein. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit H₂O gewaschen, über NaCl getrocknet und der Äther im Vak. entfernt. Den öligen Rückstand kochte man mit Aktivkohle in Äthanol 15 Min. unter Rückfluß; die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben **4 c**: Schmp. 83—85° (aus Äthanol).

C₁₂H₁₁NO₆. Ber. C 54,34, H 4,18, N 5,28, OCH₃ 11,69.
Gef. C 54,28, H 4,09, N 5,69, OCH₃ 11,22.

Titration von **4 c** in 50% CH₃OH/H₂O mit 0,1*n*-NaOH gegen Phenolphthalein lieferte ein Äquiv. Gew. von 258 (ber. 265). Das Bild der Titration entsprach völlig dem einer Säure; γ -Butyrolacton verbrauchte die Lauge wesentlich langsamer. Die *Zerewitinoff*-Bestimmung von **4 c** bei Zimmertemp. ergab 1 aktives H.

β) Bei — 70 bis — 65° C

Die Umsetzung von **4** mit CH₂N₂ wurde, wie bereits für die *p*-Nitrobenzylidenmeldrumsäure beschrieben, ausgeführt und wie bei a aufgearbeitet. Die Ausbeuten an **4 a** und **4 c** sind in Tab. 1 angegeben.

b) In CHCl_3

Die Umsetzung von **4** mit CH_2N_2 bei 5 bis 10° oder bei -70 bis -65° und die bereits früher beschriebene Aufarbeitung ergab aus dem laugelösliehen Anteil kein kristallines Produkt.

Aus der äther. Phase wurde **4 b**: Schmp. $80-82^\circ$ (aus CH_3OH) erhalten.

Ausb. vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6$. Ber. C 59,02 H 4,92. Gef. C 59,13, H 4,86.

c) In Äthanol bei $5-10^\circ$

Eine Lösung von 2,0 g **4** in 200 ml absol. Äthanol wurde auf 5° in Eiswasser abgekühlt. Die Umsetzung mit CH_2N_2 und die Aufarbeitung des laugelösliehen Anteils erfolgten, wie oben beschrieben. Es wurden 0,25 g (12,5% d. Th.) **4 d** vom Schmp. $83-86^\circ$ erhalten. Der Mischschmp. mit **4 c** zeigte Depression ($62-80^\circ$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_6$. Ber. C 55,91, H 4,70, OC_2H_5 16,13.
Gef. C 55,81, H 4,62, OC_2H_5 16,63.

d) Umsetzung von **4 c**

100 mg **4 c** wurden mit 10 ml Äthanol und 1 ml konz. H_2SO_4 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, die Lösung dann abgekühlt und mit 100 ml H_2O verdünnt, worauf starke Trübung eintrat. Den Niederschlag extrahierte man mit Äther, wusch die Ätherlösung mit H_2O und dampfte nach dem Trocknen über NaCl den Äther im Vak. ab. Das verbleibende Öl kristallisierte beim Anreiben. Schmp. $83-86^\circ$, Ausb. 80 mg (75% d. Th.). Der Mischschmp. mit der nach A. c) dargestellten Verbindung **4 d** zeigte keine Depression.

B. Auf die Verbindungen **1, 2, 3**a) Auf Furfurylidenmeldrumsäure (**1**)

Eine Suspension von 3,0 g **1** in 200 ml absol. CH_3OH wurde auf -70° gekühlt und mit einem Überschuß einer auf -70° vorgekühlten äther. CH_2N_2 -Lösung versetzt. Es trat sehr langsam Reaktion unter N_2 -Entwicklung ein. Das Gemisch wurde 3 Stdn. bei -70° gehalten und dann langsam auf Zimmertemp. erwärmt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. verbleibende Öl wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung so oft mit 1 *n*- NaOH ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern der wäßrigen Phase keine Trübung mehr entstand. Die Ätherlösung wusch man mit H_2O , trocknete über Na_2SO_4 und entfernte den Äther im Vak. Der Rückstand kristallisierte beim Stehen über Nacht bei -17° .

2-Furfuryl-6,6-dimethyl-5,7-dioxa-4,8-dioxo-spiro[2,5]octan (**1 b**)

Schmp. $74-76^\circ$ (aus *DIPÄ*); Ausb. 1,30 g (40% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 62,39, H 5,64. Gef. C 62,50, H 5,61.

b) Auf 2-Thenylidenmeldrumsäure (**2**)

3,0 g **2** wurden, wie oben beschrieben, mit CH_2N_2 versetzt und aufgearbeitet.

2-Phenyl-6,6-dimethyl-5,7-dioxa-4,8-dioxo-spiro[2,5]octan (2 b)

Schmp. 89—91° (aus *DIPÄ*); Ausb. 1,55 g (46% d. Th.).

$C_{13}H_{14}O_4S$. Ber. C 58,64, H 5,30. Gef. C 58,53, H 5,24.

c) Auf α -Pyrrolylmethylenmeldrumsäure (3)

4,0 g **3**, in 200 ml absol. CH_3OH suspendiert, wurden auf — 70° abgekühlt und mit einem Überschuß vorgekühlter äther. CH_2N_2 -Lösung versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei — 70° wurde das Gemisch auf Raumtemp. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

2-(α -Pyrrolylmethyl)-6,6-dimethyl-5,7-dioxa-4,8-dioxo-spiro[2,5]octan (3 b)

Schmp. 123—124° (aus *DIPÄ*); Ausb. 1,83 g (41% d. Th.).

$C_{13}H_{15}NO_4$. Ber. C 62,64, H 6,07. Gef. C 62,81, H 6,33.

Die potentiometrischen Titrations wurden in einem Titriergefäß mit thermostatierbarem Außenmantel (Schott und Gen., 9930/00) mit Hilfe eines Titriergerätes der Fa. Radiometer (Kopenhagen), bestehend aus einem Titrator TTT 1 a, einem Titragraphen SBR 2 b und einer automatischen Mikrobürette SBU 1, durchgeführt. Als Meßkette wurde eine Glaselektrode (Schott und Gen., Typ U) und eine „Thalamid“-Bezugselektrode (Schott und Gen.) verwendet.

Die Kernresonanzspektren wurden von Frau Dr. *Inge Schuster* auf dem Varian A-60-A-Spektrometer an unserem Institut aufgenommen.

Zur Messung der UV-Absorptionsspektren diente ein registrierendes Gerät (Bausch & Lomb, Spectronic 505). Als Lösungsmittel wurde Methanol p. A. der Fa. Merck ohne weitere Reinigungsoperationen verwendet.