

Die geringe Quantität des bisher erhaltenen Amidofluorens erlaubte es nicht, dasselbe auf Fluoren zurückzuführen, was um so nothwendiger erscheint, da die aus den Formeln für Amidodiphenyl und Amidofluoren sich berechnenden Werthe nur wenig von einander differiren. Es soll fernerhin versucht werden, vom Fluoren ausgehend, das Monoamidoderivat darzustellen und mit dem von mir erhaltenen zu vergleichen. Ausser der weiteren Untersuchung der hier kurz beschriebenen Verbindungen soll auch das von R. Anschütz<sup>1)</sup> dargestellte Bromnitrophenanthren in den Kreis der Untersuchung gezogen und für dieses die Lösung der Constitutionsfrage angestrebt werden.

Bonn, den 14. August 1883.

#### 428. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Acetyl- und Pseudoacetylpyrrol.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 beschrieb R. Schiff<sup>2)</sup> eine bei 90° schmelzende, krystallisirte Substanz, welche er aus Pyrrol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten hatte. Er fasste diesen Körper als die Acetylverbindung des Pyrrols auf, in welchem also der Imidwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt wäre. Die Resultate unserer Untersuchungen zeigen dagegen, dass die von R. Schiff erhaltene Substanz nicht die von ihm angegebene Constitution hat, dass vielmehr die Acetylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Wir wollen deshalb diese Verbindung

»Pseudoacetylpyrrol«

nennen, um sie von ihrem Isomeren, dem »wahren Acetylpyrrol« zu unterscheiden. Dieses letztere ist flüssig und bildet sich gleichfalls mit dem ersteren zusammen, wenn auch in geringerer Quantität bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol.

Zur Darstellung und Trennung dieser Substanzen haben wir den folgenden Weg eingeschlagen, welcher zufriedenstellende Ausbeute giebt.

Man erwärmt im Oelbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon während 6 Stunden (es ist nicht vortheilhaft, länger zu erhitzen) 50 g Pyrrol mit 300 g Essigsäureanhydrid und 60 g frisch geschmolzenen Natriumacetats. Der Inhalt des Ballons, welcher aus einer halbfesten, krystallinischen, schwarzen Masse besteht, wird hierauf unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat ist leicht gelb gefärbt und enthält ausser dem über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1218.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1500.

schüssig zugesetzten Essigsäureanhydrid unangegriffenes Pyrrol und kleine Quantitäten der acetylrten Produkte. Der krystallinische, dunkel gefärbte Rückstand wird mit Wasser versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt; es geht ein Oel über, schwerer als Wasser, welches wir weiter unten näher beschreiben werden. Wenn bei der Destillation die übergehende Flüssigkeit beim Abkühlen Krystalle abzusetzen beginnt, so unterbricht man die Operation. Die im Ballon zurückbleibende Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und enthält bei genügender Wassermenge das gesammte Pseudoacetylpyrrol gelöst; genügt die Wassermenge nicht, so bleibt ein Theil in Form eines schweren, schwarzen Oeles zurück. In letzterem Fall fügt man siedendes Wasser bis zu vollkommener Auflösung hinzu und kocht einige Zeit mit Thierkohle. Beim Abkühlen setzen sich aus dem Filtrat nach längstens 24 Stunden sehr schöne, einige Centimeter lange Nadeln ab, welche sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigen lassen. Da das Pseudoacetylpyrrol ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen ist, so können die noch erhebliche Mengen Substanz enthaltenden Mutterlaugen nicht durch Eindampfen concentrirt werden, es ist vielmehr nöthig, dieselben durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether zu erschöpfen. Aus 50 g Pyrrol erhält man auf diese Weise 20 g vollkommen reines Pseudoacetylpyrrol; dasselbe schmilzt bei  $90^{\circ}$  und siedet bei  $220^{\circ}$  (nicht corrig.) und entspricht nach seinen physikalischen Eigenschaften der von R. Schiff beschriebenen Substanz.

Jedoch zersetzt sich dieselbe nicht, wie Schiff in seiner Abhandlung<sup>1)</sup> angiebt, beim Kochen mit Kali in Essigsäure und Pyrrol; sie löst sich aber leichter in Aetzkali als in Wasser. Kocht man die stark concentrirte, alkalische Lösung während einiger Stunden, so erhält man nach dem Erkalten eine feste, weisse Masse, welche vielleicht die Kaliumverbindung ist und welche sich von Neuem beim Verdünnen mit Wasser auflöst; Aether entzieht dieser Lösung unangegriffenes Pseudoacetylpyrrol.

Behandelt man die Lösung des Pseudoacetylpyrrols in siedendem Wasser mit einer concentrirten Silbernitratlösung und einigen Tropfen Ammoniak, so erhält man nach kurzer Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung:



wie die nachfolgenden Analysen zeigen:

I. 0.3804 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.1894 g Ag.

II. 0.3066 g derselben Substanz gaben 0.3760 g  $\text{CO}_2$  und 0.0797 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

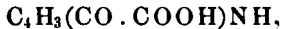
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1502.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3(C_2H_3O)NAg$
	I.	II.	
Ag	49.79	—	50.00 pCt.
C	—	33.44	33.33 »
H	—	2.89	2.78 »

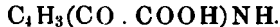
Nach diesem Verhalten der Substanz glauben wir annehmen zu müssen, dass die Acetylgruppe in den Kern der Pyrrolgruppe eingetreten und der Wasserstoff der Imidgruppe noch frei sei.

Von dieser Ansicht geleitet, haben wir das Pseudoacetylpyrrol oxydirt in der Hoffnung, eine Ketonsäure von der Formel:



oder aber eine Carbopyrrolsäure zu erhalten.

Unsere Annahmen sind von dem Experiment bestätigt worden und die Säure, welche wir in Folgendem beschreiben, hat in der That die Formel:



Der von uns eingeschlagene Weg, diese Verbindung zu erhalten, ist der folgende:

Man löst 5 g Pseudoacetylpyrrol (es ist vortheilhaft, nicht mehr als 5 g auf ein Mal zu oxydiren) in 500 ccm Wasser, indem man wenig Kali hinzufügt und die Flüssigkeit erwärmt, und giesst in die noch warme Lösung nach und nach eine heisse Lösung von 14 g (berechnete Menge 14.5 g) Kaliumpermanganat in einem halben Liter Wasser. Die Oxydation verläuft schnell und nur zum Schluss erwärmt man einige Minuten zum Sieden.

Man filtrirt und dampft das leicht gelb gefärbte Filtrat auf ein kleines Volumen ein, was ohne Furcht vor Zersetzung geschehen kann. Ehe man dazu schreitet, die gebildete Säure mit Aether auszuziehen, ist es nothwendig, die kleine Menge Pseudoacetylpyrrol, welche sich der Oxydation entzogen hat, zu entfernen; man schüttelt zu dem Ende das alkalische Filtrat, ehe man es einzuengen beginnt, zwei Mal mit Aether aus, weil sich sonst ein beträchtlicher Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigen würde. — Von 10 g angewendeten Pseudoacetylpyrrols gewinnt man so 2 g zurück.

Die concentrirte, dunkelgelbe Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und häufig mit Aether ausgeschüttelt, da sich der neue Körper nur schwierig der wässrigen Lösung entziehen lässt. Mit 12 bis 14 Ausschüttelungen gelingt es, die Flüssigkeit derartig zu erschöpfen, dass nur Spuren der Substanz zurückbleiben.

Die Destillation des ätherischen Auszuges muss vorsichtig angestellt werden, besonders ist darauf zu achten, nicht bis zur Trockne einzudampfen, da sich das Rohprodukt bei der Temperatur des siedenden Wassers grösstentheils zersetzt.

Man destillirt also den Aether bis zur starken Concentration ab, kocht einige Zeit mit Thierkohle und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Der Rückstand besteht aus krystallinischen Krusten von gelber Farbe, die sich an der Luft bräunen; aus 10 g Pseudoacetylpyrrol werden davon 2 g erhalten. Bei der Oxydation bilden sich nebenbei Essigsäure und Kohlensäure.

Man reinigt die neue Säure durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle. Bei dieser Art des Operirens bildet sich jedoch stets, indem ein Theil der Verbindung im siedenden Benzol schmilzt, ein dunkelgefärbtes Oel, welches sich nur unvollkommen löst.

Bei der Abkühlung erhält man gelblich gefärbte Nadeln, welche unter Zersetzung bei 74—76° schmelzen, dieselben enthalten Krystallisationswasser, welches sie im Vacuum über Schwefelsäure und ebenso über Chlorcalcium im Exsiccator verlieren.

Eine mit zwei Mal aus Benzol umkrystallisirter Substanz ausgeführte Krystallwasserbestimmung, indem die stark zwischen Fliesspapier gepressten Krystallnadeln bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, gab folgende Zahlen, welche auf ein Molekül Krystallwasser hindeuten:

2.7108 g Substanz verloren 0.3118 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	11.50	11.46 pCt.

Die wasserfreie Säure ist von intensiv citronengelber Farbe und schmilzt nicht unter siedendem Benzol; es ist daher angemessen, das Rohprodukt vor dem Umkrystallisiren aus Benzol über Schwefelsäure zu trocknen.

Die entwässerte Säure wurde mehrmals umkrystallisirt, indem man sie in siedendem Benzol, in welchem sie nicht sehr leicht löslich ist, auflöst und einige Zeit mit Thierkohle kocht. Bei der Abkühlung erhält man so sehr feine, gelbe Nadeln, welche selbst nach wiederholten Krystallisationen aus Benzol diese Farbe behalten. Sie beginnen sich gegen 113—115° zu zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Mit Wasser in Berührung werden sie augenblicklich weiss.

Die mit über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz ausgeführten Analysen gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.3340 g Substanz gaben 0.6251 g CO<sub>2</sub> und 0.1093 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2960 g Substanz gaben 0.5618 g CO<sub>2</sub> und 0.1078 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	51.04	51.76	51.80 pCt.
H	3.63	4.05	3.60 „

Die entwässerte Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, beim Erwärmen löst sie sich leicht, indem die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annimmt; die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Beim Erwärmen der Säure mit gelöschtem Kalk erhält man wahrscheinlich Pyrrol, wenigstens bemerkt man seinen charakteristischen Geruch und erhält die Reaction der Färbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspalmes.

Erwärmt man die Säure mit Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt eine charakteristische Reaction, welche zur Erkennung der neuen Verbindung dienen kann. Es bildet sich nämlich sofort eine Lösung von ganz intensiv carminrother Farbe, welche der Farbe einer Eosinlösung ausserordentlich ähnlich ist. Beim Hinzufügen einer Base nimmt die Flüssigkeit eine gelbgrüne Farbe an, welche beim Ansäuern von Neuem in Roth übergeht.

Behandelt man die wässrige Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbersalpeter, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag des

»Silbersalzes«.

Dasselbe ist auflöslich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Abkühlen in langen, ungefärbten Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse die folgenden Zahlen gaben:

0.3264 g Substanz gaben 0.1431 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3(CO \cdot COOAg)NH$
Ag	43.84	43.90 pCt.

Wir behalten uns das weitere Studium dieser Säure vor, ebenso das derjenigen Verbindungen, welche man aus dem Pyrrol bei der Einwirkung anderer Anhydride erhalten wird.

Das oben erwähnte Oel, welches man bei der Destillation des Produktes der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Pyrrol mit Wasserdämpfen erhält, besteht hauptsächlich aus dem wahren

»Acetylpyrrol«.

Zur Reinigung trennt man das Oel vom Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und unterwirft es der fraktionirten Destillation. Die Flüssigkeit geht bei 160—222° über; der kleine Theil, welcher oberhalb 200° destillirt, erstarrt vollständig und ist nichts anderes als Pseudoacetylpyrrol, welches mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig bei der oben beschriebenen Destillation mit übergegangen ist.

Nach lange fortgesetzter Fraktionirung des zwischen 160 und 200° siedenden Theiles gelingt es eine Fraktion zu separiren, welche con-

stant zwischen 176—180° übergeht, der grössere Theil derselben siedet bei 177—178°. Diese Fraktion hat dieselbe Zusammensetzung wie die von R. Schiff entdeckte Verbindung und muss, wie aus Nachfolgendem hervorgehen wird, als die wahre Acetylverbindung des Pyrrols angesehen werden.

0.2647 g Substanz gaben 0.6378 g CO<sub>2</sub> und 0.1661 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N . C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
C	65.71	66.05 pCt.
H	6.97	6.42 »

In grösseren Mengen lässt sich das wahre Acetylpyrrol erhalten, wenn man Acetylchlorid auf die Kaliumverbindung des Pyrrols einwirken lässt.

Das Chloracetyl wirkt heftig unter Verharzung auf Pyrrolkalium ein, man muss es deshalb mit wasserfreiem Aether verdünnen. — Man bringt in einen mit Rückflusskühler versehenen Ballon 250 ccm wasserfreien Aether, in welchem 30 g gepulverten Pyrrolkaliums vertheilt sind, und lässt tropfenweise die berechnete Menge Chloracetyl verdünnt mit 50 ccm Aether hinzufliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst bis zum Sieden derart, dass es nothwendig ist den Kolben von aussen abzukühlen. Nach circa 15 Minuten ist die Reaction beendet und die Flüssigkeit ebenso wie auch das abgeschiedene Chlorkalium hat eine lebhaft rothe Färbung angenommen. Man destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn mit Wasserdämpfen; es geht hierbei ein schweres Oel über, welches vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Bei 130° gehen einige Tropfen Pyrrol über, aber der grösste Theil der Flüssigkeit siedet bei 170—180°. — Aus 30 g Pyrrolkalium erhält man so 12 g dieses Oeles. Nach einer Reihe von Destillationen siedet der grösste Theil bei 177—178°. Die letzten Tropfen, welche im Destillationskölbchen zurückbleiben, erstarren theilweise nach einigen Tagen.

Der Inhalt des Ballons, aus welchem mit Wasserdämpfen das Acetylpyrrol übergetrieben wurde, wird mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und nach dem Abkühlen mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so aus 30 g angewendeten Pyrrolkaliums 1 g unreines Pseudoacetylpyrrol.

Die bei 177—178° siedende Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche man bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol erhält.

0.2182 g Substanz gaben 0.5278 g CO<sub>2</sub> und 0.1288 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N . C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
C	65.97	66.05 pCt.
H	6.56	6.42 »

Das Acetylpyrrol besitzt einen charakteristischen Geruch, durchaus verschieden von demjenigen der Dämpfe des Pseudoacetylpyrrols, es ist fast unlöslich in Wasser, giebt aber mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Es löst sich in einer Silbersalpeterlösung, welche nach einiger Zeit reducirt wird. Sein Dampf röthet einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn; mit Salzsäure behandelt, verharzt es. Es löst sich nicht in wässriger Kalilösung, aber erwärmt man es mit dieser bis zum Kochen, so spaltet es sich leicht in Pyrrol und Essigsäure.

Dieses Verhalten führt zu der Annahme, dass die bei 178° siedende Flüssigkeit das wahre Acetylpyrrol von der Formel  $C_4H_4N \cdot C_2H_3O$  sei.

#### Einwirkung des Broms auf das Pseudoacetylpyrrol.

Robert Schiff beschrieb in der oben citirten Abhandlung ein Additionsprodukt des Pseudoacetylpyrrols mit 2 Atomen Brom, welches er erhalten zu haben glaubte, als er 1 Molekül Brom auf diese Verbindung in eisessigsaurer Lösung einwirken liess; da wir auf diese Weise nur Substitutionsprodukte erhalten konnten, so veröffentlichen wir in Folgendem die Resultate unserer Untersuchungen.

Lässt man Brom, auch in genau stöchiometrischen Verhältnissen, auf Pseudoacetylpyrrol in eisessigsaurer Lösung einwirken, so erhält man stets Gemische verschiedener Körper, deren Trennung sehr schwierig ist. Der Weg, den wir jetzt beschreiben, ist derjenige, welcher uns nach vielen Versuchen als der angemessenste erscheint.

#### Monobrompseudoacetylpyrrol, ( $C_6H_6BrNO$ ).

Man löst in der Kälte 10 g ganz reines Pseudoacetylpyrrol in wenig mehr als der nöthigen Menge Eisessig und fügt 14 g Brom in einer kleinen Quantität desselben Lösungsmittels gelöst hinzu. — Die Flüssigkeit erwärmt sich, entwickelt Bromwasserstoffsäure und nimmt, je nach der Concentration, eine mehr oder weniger intensive rothe Färbung an; nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag (A) von weissen Krystallen. Man filtrirt und wäscht wegen der grossen Löslichkeit des Körpers mit möglichst wenig Eisessig. Das Filtrat bezeichnen wir mit B.

Der Niederschlag A wird zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure und Essigsäure im Vacuum über Kalk getrocknet und hierauf in Alkohol gelöst. Die meist noch stark gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen; man erhält einen sehr leichten Niederschlag einer Materie, welche wir vorläufig vernachlässigen, da sie in ausgiebiger Menge in dem oben mit B bezeichneten Filtrat enthalten ist. Die filtrirte wässrige Lösung schüttelt man mit Aether aus und krystallisirt den

aus dem verdampften Aether erhaltenen Rückstand, welcher aus der Monobromverbindung und unangegriffenem Pseudoacetylpyrrol besteht, mehrere Male aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Da die erstere bedeutend weniger als das letztere in kaltem Wasser löslich ist, so gelingt es auf diese Weise leicht, die beiden Körper von einander zu trennen.

Die so erhaltenen Krystalle bestehen aus langen, farblosen, abgeplatteten Nadeln, welche sehr denjenigen des Pseudoacetylpyrrols ähneln und bei 107—108° schmelzen.

0.2261 g Substanz gaben 0.2263 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5BrNO$
Br	42.55	42.55 pCt.

Das Filtrat B wird in Wasser gegossen, man erhält so einen reichlichen weissen Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt wird. Derselbe enthält neben unangegriffenem Pseudoacetylpyrrol wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dibrompseudoacetylpyrrol, welche zu trennen uns nicht gelungen ist. Es stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weisse Nadeln dar, welche, dem Lichte ausgesetzt, gelb werden und bei 118—120° schmelzen.

Die mit Substanz verschiedener Fraktionen angestellten Analysen gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.2133 g Substanz gaben 0.2608 g Ag Br.

II. 0.1415 g » » 0.1756 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_6H_5BrNO$	$C_6H_5Br_2NO$
Br	52.03	52.78	42.55	59.92 pCt.

#### Dibrompseudoacetylpyrrol, $C_6H_5Br_2NO$ .

Man fügt zu einer Lösung des Pseudoacetylpyrrols in Eisessig die in demselben Lösungsmittel gelöste 2 Molekülen entsprechende Menge Brom hinzu. Die resultirende, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, welche Bromwasserstoffdämpfe ausstösst, giesst man in Wasser. Der entstehende weisse Niederschlag wird abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen erhält man weisse Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 145 bis 147° schmelzen. — Ihre Zusammensetzung nähert sich dem Dibrompseudoacetylpyrrol, doch enthalten sie noch, wie die folgende Analyse zeigt, geringe Mengen eines stärker bromirten Körpers, von dem sie zu trennen uns nicht gelungen ist.

0.2463 g Substanz gaben 0.3540 g Ag Br.



	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2NO$
Br	61.16	59.92 pCt.

Das Dibrompseudoacetylpyrrol erhält man jedoch leicht aus den alkoholischen Mutterlaugen, aus denen die oben analysirten Krystalle erhalten wurden. Man dampft diese Lösungen zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser, in welchem er schwer löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle um. Beim Erkalten erhält man einen aus kleinen weissen Nadeln gebildeten Niederschlag, welche sich, dem Licht ausgesetzt, leicht gelb färben und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei  $143-144^{\circ}$  schmelzen.

Sie haben die Zusammensetzung eines Dibrompseudoacetylpyrrols:

- I. 0.1795 g Substanz gaben 0.2535 g AgBr.  
 II. 0.3245 g » » 0.3190 g  $CO_2$  und 0.0627 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_5Br_2NO$
	I.	II.	
Br	60.09	—	59.92 pCt.
C	—	26.81	26.97 »
H	—	2.15	1.87 »

Die Mutterlaugen enthalten Spuren unangegriffenen Pseudoacetylpyrrols.

Das Mono- und Dibrompseudoacetylpyrrol lösen sich leicht in wässrigem Kali und werden durch Zusatz einer Säure unverändert wieder gefällt.

#### Pentabrompseudoacetylpyrrol, $C_6H_2Br_5NO$ .

Lässt man auf eine Lösung von Pseudoacetylpyrrol in Eisessig eine 4 Molekülen entsprechende Menge Brom einwirken, so erhält man, nachdem man zur Vervollständigung der Reaction einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt hat, eine roth gefärbte Flüssigkeit; dieselbe lässt beim Erkalten nach einiger Zeit, sofern man einen Ueberschuss von Eisessig vermieden hat, kleine farblose Nadeln ausfallen, welche von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden. Um sie zu reinigen, krystallisirt man sie einige Male aus siedendem Eisessig, in welchem sie in der Kälte wenig, beim Erhitzen stark löslich sind, um. Sie schmelzen dann bei  $200^{\circ}$  und haben die Zusammensetzung eines Pentabrompseudoacetylpyrrols.

- I. 0.1178 g Substanz gaben 0.2189 g AgBr.  
 II. 0.5796 g » » 0.3075 g  $CO_2$  und 0.0259 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2Br_5NO$
	I.	II.	
Br	79.07	—	79.36 pCt.
C	—	14.47	14.28 »
H	—	0.50	0.40 »

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die analysirten Krystalle absetzten, enthielt noch weniger bromirte Verbindungen, welche durch Zusatz von Wasser zur essigsauen Lösung gefällt werden konnten.

Selbst bei Anwendung grösserer Mengen Broms gelingt es auf diesem Wege nicht auch das sechste Wasserstoffatom des Pseudoacetylpyrrols zu ersetzen, wahrscheinlich müsste man mit Brom im geschlossenen Rohr erhitzen.

Die Bildung des Pentabrompseudoacetylpyrrols dient zur Bestätigung der Constitution dieses Körpers; was die Vertheilung des Broms in den drei beschriebenen Verbindungen anbelangt, so wird das Brom zunächst den Wasserstoff des Pyrrolkerns und dann erst denjenigen der Acetylgruppe ersetzen; die Formeln würden also wahrscheinlich die folgenden sein:

Monobrompseudoacetylpyrrol:  $C_4H_5Br(C_2H_3O) \cdot NH$ .

Bibrompseudoacetylpyrrol:  $C_4HBr_2(C_2H_3O)NH$ .

Pentabrompseudoacetylpyrrol:  $C_4Br_5(C_2Br_2HO)NH$ .

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

**429. C. Böttinger: Zur Geschichte der Aniluvitoninsäure.**  
(Eingegangen am 17. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der Aniluvitoninsäure<sup>1)</sup> gegen Brom ist so charakteristisch und lässt sich mit so grossem Vortheil zur Abscheidung jener Säure bei ihrer Darstellung nach dem von mir beschriebenen Verfahren verwerthen, dass ich mir erlaube, dasselbe mit einigen Worten zu beschreiben.

Suspendirt man das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure in Chloroform und fügt Brom zu, so zerfliesst ersteres zu einer dunkelrothen, schwer beweglichen Flüssigkeit; Bromwasserstoff wird nicht entbunden. Man giesst das Chloroform von dem Oele ab, wäscht dieses mehrere Male mit frischem Chloroform und behandelt es hernach mit Wasser, wodurch es zu einem rothgelben Pulver zerfällt, welches alsbald Brom aushaucht und bei längerem Liegen an der Luft bromfrei wird. Wird das mit Chloroform gewaschene Oel direkt mit beissem Wasser behandelt, so beobachtet man lebhafte Entbindung von Bromdämpfen, aber eine nur unvollständige Lösung des gelbrothen Pulvers, welche erst nach dem Zusatz von Bromwasserstoffsäure vervollständigt wird. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen zunächst bromwasserstoffsäure, dann salzsaure Aniluvitoninsäure ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 90.