

## 80. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrrolmethylketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der grösste Theil der der Pyrrolreihe angehörigen Körper widerstehen nicht der Einwirkung von Salpetersäure: ein Grund, wesshalb bisher so wenig Nitroverbindungen dieser Gruppe bekannt waren. Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Danesi Gelegenheit, zwei Nitroabkömmlinge des Pyrocolls, das Dinitropyrocoll und die Mononitro- $\alpha$ -carbopyrrolsäure zu beschreiben; es waren dies bislang die einzigen bekannten Nitroverbindungen dieser Reihe. Da nun das Pyrocoll, d. h. das Anhydrid der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure ein sehr beständiger Körper, vielleicht der beständigste der ganzen Reihe, ist, so war es etwas schwierig, einen andern zu finden, der in derselben Weise nicht durch die Einwirkung der Salpetersäure zerstört worden wäre.

Wir haben uns daran gemacht, die Einwirkung der Säure auf das Pyrrolmethylketon oder *ps*-Acetylpyrrol zu versuchen, und haben durch den Versuch unsere Voraussetzungen bestätigt gefunden. Wir geben hier eine kurze Beschreibung der von uns bisher erhaltenen Thatsachen und werden später, wenn wir unsere Untersuchung beendet haben, ausführlicher an dieser Stelle hierüber berichten.

Salpetersäure zerstört bei höherer, sowie bei gewöhnlicher Temperatur das *ps*-Acetylpyrrol, indem sie es völlig oxydirt. Wir haben daher kleine Mengen dieses Körpers (4—5 g) in eine Reihe von Kölbchen, die rauchende Salpetersäure enthielten und die durch eine Eis-Kochsalzmischung auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt waren, eingetragen. Die Salpetersäure färbt sich anfangs stark rothbraun, aber die Färbung verschwindet wieder beim Umschütteln der Flüssigkeit. Nachdem das Eintragen beendet, wurde die Säure in auf  $0^{\circ}$  abgekühltes Wasser eingetragen. Die Lösung besitzt eine gelbe Farbe und setzt nach einiger Zeit kleine Nadeln ab, die das »Mononitropyrrylmethylketon,  $C_4H_2(NO_2)NHCOCH_3$ «, darstellen. Diese Verbindung erhält man in grösserer Menge beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Aether. Der Aetherauszug seinerseits mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, färbt sich stark gelb und giebt an letzteres ein Gemenge von Körpern ab, deren Untersuchung uns augenblicklich noch beschäftigt. Die Aetherlösung, die auf diese Weise von fremden Körpern befreit wurde, lässt beim Abdampfen krystallinisches, fast reines Mononitro-*ps*-acetylpyrrol zurück. Die wässrige, mit Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1082.

erschöpfte Flüssigkeit, giebt beim Eindampfen beachtenswerthe Mengen von Oxalsäure.

Um die neue Verbindung völlig zu reinigen, krystallisirt man sie aus Alkohol um und erhält so kleine, leicht gelb gefärbte Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Das Mononitropyrrylmethylketon löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Kalilauge; die alkalische Lösung ist gelb und lässt beim Eindampfen kleine Nadelchen, die sich in Wasser wieder lösen. Beim Behandeln einer wässrigen, warmen Lösung des Körpers mit salpetersaurem Silber tritt keine sichtbare Einwirkung ein, fügt man jedoch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so erhält man beim Abkühlen eine Fällung von kleinen gelben Nadeln, die eine der Formel  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{N Ag} \cdot \text{COCH}_3$  entsprechende Zusammensetzung besitzen.

Wir werden die Reduktion dieser, sowie die der übrigen sich wahrscheinlich bei der Einwirkung bildenden Nitroverbindungen versuchen, und hoffen hierüber bald ausführlich berichten zu können.

Roma, Istituto chimico, 4. Januar 1885.

### 81. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Pyrrolkalium neben viel Acetylpyrrol auch kleine Mengen des damit isomeren Pyrrylmethylketons<sup>1)</sup>, es war daher zu erwarten, dass durch Behandlung des Pyrrolkaliums mit Chlorkohlenoxyd neben Carbonylpyrrol,  $\text{CO}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ , auch ein ketonartiger Körper von der Formel

$\text{CO} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \end{array}$  entstehen würde, welcher nach der neulich vorgeschlagenen Bezeichnungsweise<sup>2)</sup> Dipyrrylketon genannt werden könnte.

Die Reaktion, die wir nun beschreiben werden, verläuft auch wirklich in der erwarteten Weise. Das Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2353.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2945.