

Tetramethyltoluylendiamin färbt sich, in saurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, ebenfalls sehr dunkel. Das entstehende Produkt scheint aber sehr leicht löslich zu sein; ich habe es bis jetzt nicht in fester Form abscheiden können.

Mannheim, den 15. März 1885.

172. G. Ciamician und P. Silber: Ueber eine Sulfosäure
des Pyrrylmethylketons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten ¹⁾ ein Nitropyrrylmethylketon beschrieben, das wir bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf ψ -Acetylpyrrol erhalten haben. Gleichzeitig haben wir damals die Einwirkung von Schwefelsäure auf letzteren Körper studirt, ohne jedoch sogleich günstige Resultate zu erhalten. ψ -Acetylpyrrol löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, ohne Veränderung zu erleiden, auf; auch wenn man die Lösung während langer Zeit sich selbst überlässt, erhält man auf Zusatz von Wasser nur unverändertes ψ -Acetylpyrrol. Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit hingegen wird letzteres völlig zerstört. — Man erhält indessen leicht eine Sulfosäure des ψ -Acetylpyrrols, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die Reaction vollzieht sich sogleich unter geringer Wärmeentwicklung und ohne bemerkenswerthe Zersetzung. Wir haben 5 g ψ -Acetylpyrrol allmählich in ein Kölbchen, das 50 g rauchende Schwefelsäure (Dichte = 1.88) enthielt und durch Wasser gekühlt wurde, eingetragen. Die leicht gelbbraun gefärbte Lösung gaben wir sogleich in Wasser und sättigten mit kohlensaurem Baryt ab. Die Barytsalzlösung wurde nach einigem Einengen mit der nöthigen Menge kohlen-sauren Kalis versetzt und nach dem Entfernen des kohlen-sauren Baryts die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Es wurde das Kalisalz als ein wenig gefärbter, krystallinischer Rückstand erhalten; dasselbe wurde zunächst aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel er-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 413.

hält man es in Form von schönen, langen, farblosen Nadeln, die bei

$$\text{C}_4\text{H}_2(\text{SO}_3\text{K})\text{NH}$$
 der Analyse mit der Formel $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \text{CH}_3$ übereinstimmende Zahlen
 gaben.

Die freie Säure, die aus dem Bleisalz erhalten wurde, scheint sehr wenig beständig zu sein und sich schon beim Verdampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum zu zersetzen.

Der vorliegende Körper scheint uns von grosser Wichtigkeit für die weitere Entwicklung der Reihe der Pyrrolverbindungen zu sein. Es ist bisher die einzige Sulfosäure dieser Reihe; jedoch die leichte Bildung und ihre Beständigkeit in Gestalt von Salzen lassen uns hoffen, dass wir noch andere, vielleicht ausgehend vom Acetylpyrrol oder auch vom Pyrrol selbst, erhalten werden. Versuche, die wir zu dem Zweck angestellt haben, haben uns gezeigt, dass das Pyrrol mit rauchender Schwefelsäure nicht völlig verharzt, wie dies mit den gewöhnlichen Säuren der Fall ist. Wir werden hierüber ausführlich, sobald wir unsere Studien beendigt haben, in diesen Berichten Mittheilung machen. Wir wollen noch kurz erwähnen, dass wir beim Schmelzen des ψ -Acetylpyrrols mit Kalihydrat eine Carbopyrrolsäure erhalten haben; es ist daher wohl wahrscheinlich, dass auch das pyrrolmethylketonsulfosaure Kali durch das schmelzende Kali nicht zerstört werde und jene Abkömmlinge, wie die Sulfosäuren der übrigen Reihen, liefern wird.

Dies Alles dient aber dazu, noch mehr die Analogie die das Pyrrol in seinem Verhalten mit dem Pyridin und Benzol aufweist, hervorzuheben, eine Analogie, die schon von dem einen von uns vor einigen Jahren¹⁾ und in letzterer Zeit auch von V. Meyer hervorgehoben wurde.

Roma, Istituto chimico, 15. März.

¹⁾ Siehe G. Ciamician und M. Dennstedt, diese Berichte XIV, 1153.