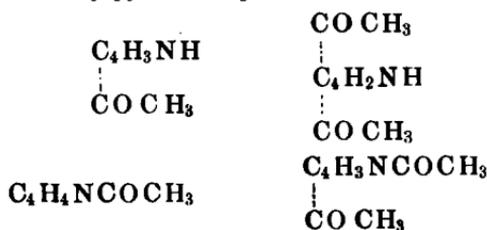


## 173. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Acetylpyrrol.

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

Das Acetylpyrrol bildet sich bekanntlich immer zusammen mit seinem Isomeren, dem Pyrrolmethylketon, selbst auch bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrrolkalium<sup>1)</sup>; indessen, während es leicht ist das Pyrrolmethylketon im Zustande von völliger Reinheit erhalten, war es bisher unmöglich aus dem Acetylpyrrol die letzten Spuren der anderen es stets begleitenden Verbindung zu entfernen. Obwohl der Unterschied zwischen den Siedepunkten der beiden Körper ungefähr 40° ist, so gelingt es nicht, sie völlig mittelst fraktionirter Destillation zu trennen. Wir haben jedoch diesen Zweck mit Hilfe einer Reihe von Destillationen mit Wasserdampf erreicht, da das Acetylpyrrol ausserdem dass es flüchtiger als das Pyrrolmethylketon, auch noch fast unlöslich in siedendem Wasser ist, während letzteres sich leicht darin löst. — Das rohe Acetylpyrrol, das man bei der Darstellung des Pyrrolmethylketons mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhält, wird mehrere Male hinter einander mit Wasserdampf destillirt, indem man immer das Destillat ohne das Oel vom Wasser zu trennen, von Neuem der Destillation aussetzt. Sobald die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit keine Spuren mehr von  $\psi$ -Acetylpyrrol aufweist, ist das Verfahren beendet. Das so erhaltene Acetylpyrrol wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es geht zwischen 175—190° über, jedoch siedet die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 178—182°. Sein Siedepunkt liegt bei 181—182° (Thermometer ganz in Dampf). 5 g dieses Produkts, die mit Kalihydrat zersetzt worden waren, gaben nicht eine Spur von Pyrrolmethylketon.

Auf die so erhaltene Verbindung haben wir Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren einwirken lassen; denn es schien uns interessant das Studium der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol zu vervollständigen. Es ist bekannt, dass das Pyrrolmethylketon sich unter den angegebenen Bedingungen in ein Pyrrolendimethyldiketon<sup>2)</sup> verwandelt; man hätte nun aus dem Acetylpyrrol ein Acetylpyrrolmethylketon erhalten können:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2348.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2944.

Unsere Versuche ergaben jedoch, dass das Acetylpyrrol durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Pyrrolendimethyldiketon übergeht. — Wir erhitzen 3 g Acetylpyrrol mit 15 g Essigsäureanhydrid in einem Rohr auf 290—300° während einiger Stunden. Während beim Erhitzen bis auf 250° der grösste Theil der Substanz unverändert geblieben war, zeigte sich jetzt beim Oeffnen der Röhre ein starker Druck von Kohlensäure; der Inhalt, der aus einer schwarzen zum Theil verkohlten Masse bestand, wurde mit Wasser ausgekocht, mit Soda neutralisirt, dann von der Kohle filtrirt und das Filtrat endlich mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand besteht aus kleinen gelben Blättchen, die einige Male aus siedendem Wasser unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Man erhält so farblose abgefachte, bei 161—162° schmelzende Nadeln. Der so erhaltene Körper hat alle Eigenschaften des Di- $\psi$ -acetylpyrrols oder Pyrrolendimethyldiketons. Behandelt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak, so erhält man die Silberverbindung:  $[C_4H_2NAg(COCH_3)_2]$ ; bei der Analyse derselben wurde:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_8H_8NO_2Ag$
Ag	41.49	41.69	41.86 pCt.

Die Bildung des Pyrrolendimethyldiketons aus dem Acetylpyrrol lässt sich auf zweierlei Weise erklären; man kann annehmen, dass zunächst eine Umlagerung der Acetylgruppe statt hat, dass sich das Pyrrolmethylketon dann in Pyrrolendimethyldiketon verwandelt, oder auch, dass die Acetylgruppe des Acetylpyrrols zerstört wird und dass direkt Di- $\psi$ -acetylpyrrol sich bildet. In jeder Weise wird durch den Versuch bewiesen, dass wenn das Acetyl im Pyrrol den Imidwasserstoff ersetzt, es leicht durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur herausgenommen werden kann. Zur Entscheidung der Frage, ob die Entfernung der Acetylgruppe im Acetylpyrrol allein von der Temperatur abhängt, ist es nöthig noch andere Versuche anzustellen, über die wir bald mittheilen zu können hoffen, und die sich auch auf die Einwirkung anderer organischer Säureanhydride auf das Acetylpyrrol beziehen werden.

Roma, Istituto chimico, den 15. März.