

mit Chlordinitrobenzol Dinitrodiphenylamincarbonsäuren liefern, welche durch Reduction keine Condensationsproducte ergeben, sondern in die entsprechenden Amidodiphenylamincarbonsäuren umgewandelt werden.

Es ist uns somit ein Mittel an die Hand gegeben, mit Leichtigkeit zu entscheiden, ob einer aromatischen Amidocarbonsäure die Orthostellung zukommt. Zu diesem Zweck ist es nur nothwendig, dieselbe mit Chlordinitrobenzol in mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol zu lösen und einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die gebildete nitrirte Diphenylamincarbonsäure muss dann durch Reduction, falls sie Orthosäure ist, eine Base liefern, welche sich in Alkalien nicht lösen darf; alsdann ist auch die ursprüngliche Amidosäure eine Orthoverbindung.

Der zweite Theil zu vorstehender Arbeit, welcher die, mit den beschriebenen Hydroacidinketonen isomeren Oxyacidinderivate umfasst, soll Gegenstand der demnächstigen Mittheilung werden.

#### 296. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrrilmethylketon.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir angegeben, dass das Pyrrilmethylketon oder Pseudoacetylpyrrol bei niederer Temperatur unter der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure Nitroverbindungen bilde, und zwar ohne dass diese Säure, wie dies bei dem grössten Theil der übrigen Pyrrolabkömmlinge, die völlig zerstört werden, der Fall ist, eine oxydirende Wirkung ausübe. Wir haben jetzt das Studium dieser Einwirkung beendigt und sind in der Lage, eine genauere Beschreibung der von uns erhaltenen vier Nitroverbindungen zu geben. Diese vier Körper sind die folgenden:

$\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon  $C_4H_2(NO_2)(C_2H_3O)NH$ ,

Dinitropyrril  $C_4H_2(NO_2)_2NH$ ,

$\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon,

Ditropyrrilmethylketon  $C_4H(NO_2)_2(C_2H_3O)NH$ .

Der erstere von diesen Körpern, der sich in grösserer Menge bildet, und dessen wir kurz in unserer angeführten vorläufigen Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 413.

theilung erwähnt haben, ist auch der einzige, der nicht ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt, der sich daher völlig mit Aether aus seiner Lösung in kohlensaurem Natron ausziehen lässt. Alle übrigen drei Verbindungen verhalten sich wie Säuren, d. h. sie lassen sich aus ihrer Lösung in kohlensaurem Natron nicht mit Aether ausziehen. Auf dieses Verhalten fussend, ist es uns unschwer gelungen eine vorläufige Trennung der in Rede stehenden Körper zu erzielen.

Da wir im Verlauf unserer Untersuchung Gelegenheit hatten, grössere Mengen von Pyrrilmethylketon darzustellen, so gelang es uns, grosse und wohlentwickelte Krystalle zu erhalten, die krystallographisch näher untersucht werden konnten. Die krystallographischen Messungen dieses interessanten Körpers, sowie auch der übrigen weiter unten erwähnten, verdanken wir der Bereitwilligkeit des Herrn Giuseppe La Valle. Die Krystalle des Pyrrilmethylketons wurden durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten; sie sind fast immer abgeflächt und selten prismatisch.

Krystallform des Pyrrilmethylketons (Pseudoacetylpyrrol).

System: Monoklin

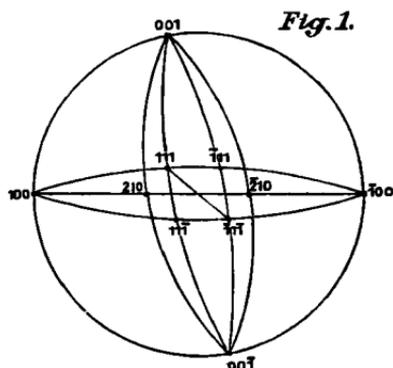
$$\text{Constanten } \left\{ \begin{array}{l} \beta = 79^\circ 41' \\ a : b : c = 2.91833 : 1 : 3.01735. \end{array} \right.$$

Beobachtete Formen: (100), (001), (111), (210), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), Fig. 1.

Spaltbarkeit leicht und vollständig parallel zu (100).

Spitze Bisectrix normal zu (001).

Geneigte positive Dispersion. Die Krystalle waren immer nach der  $y$ -Axe verlängert und nie auf beiden Seiten gut ausgebildet.



In einigen Krystallen hatten die Pinakoide (001) und (100) fast gleiche Ausdehnung, in anderen war das Pinakoid (001) stark entwickelt, so dass die Krystalle tafelförmig ausgebildet waren; die Endigungsflächen waren entweder (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) oder auch ausser diesen noch die Flächen (210) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), seltener auch die Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ).

### I. $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon.

In eine Reihe von Kölbchen, die äusserlich durch ein Gemisch von Kochsalz und Schnee bis auf  $-18^\circ$  abgekühlt waren und rauchende Salpetersäure enthielten, wurde nach und nach in kleinen Antheilen

feingepulvertes Pyrrilmethylketon, und zwar in jedes Kölbchen nicht mehr als 5 g, eingetragen. Es erfolgt sogleich Lösung unter Wärmeentwicklung, hierbei färbt sich die Salpetersäure rothbraun. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung jedoch sogleich wieder.

Nach vollendetem Eintragen wurde die Salpetersäure in viel Wasser, das bis auf 0° abgekühlt war, gegossen. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der gelben Lösung eine Fällung in Gestalt von kleinen, gelben Nadeln des  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketons ab. Ohne auf diese Abscheidung Rücksicht zu nehmen, wird die ganze Flüssigkeit wiederholt mit Aether behandelt, so lange als der letztere noch irgendwie bemerkenswerthe Mengen von fester Substanz in sich aufnimmt. Die letzten Spuren derselben lassen sich nur schwierig entziehen. Dampft man die wässrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so bleibt nur Oxalsäure zurück; dieselbe bildet sich jedoch erst durch das Eindampfen, denn von vornherein enthält die Lösung keine Oxalsäure. Die Aetherlösung, die alle Producte, die sich durch die Reaction gebildet haben, enthält, wird mit einer concentrirten Lösung von kohlenurem Natron geschüttelt. Die letztere dient zunächst dazu, die Salpetersäure, die im Aetherauszug enthalten war, abzustumpfen, und färbt sich dann, sobald die im Aether enthaltenen Körper sich zu lösen anfangen, stark rothbraun. Man fährt fort mit Soda-lösung zu schütteln und erneuert die Lösung öfter, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt wird. Die Aetherlösung enthält jetzt nur das  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon, die übrigen Körper befinden sich alle in der alkalischen Flüssigkeit, von der wir weiter unten reden werden. Verdampft man die Aetherlösung, die man vorher noch mit Wasser, um die Soda zu entfernen, gewaschen hatte, so bleibt ein krystallinischer, gelbgefärbter Rückstand, der einige Male ans heissem Weingeist unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die mit den für ein Mononitropyrrilmethylketon,

$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NH} \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array}$$
, berechneten übereinstimmen.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$
C	46.67	—	46.76 pCt.
H	4.16	—	3.89 »
N	—	18.39	18.18 »

Das Mononitropyrrilmethylketon schmilzt bei 197°, ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform und in warmer Essigsäure; es löst sich auch in heissem Weingeist und fällt beim Abkühlen in kleinen, gelben Nadeln wieder heraus. Um es völlig weiss zu erhalten, muss man es mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure in Essigsäure kochen; aus dieser Lösung fällt es beim Erkalten in Gestalt von völlig weissen



Wir haben vergebens versucht, die in Rede stehende Verbindung zu oxydiren, um so zu einer entsprechenden Carboketonsäure oder Nitrocarbopyrrolsäure zu gelangen. Beim Behandeln sowohl mit übermangansaurem Kali, wie auch mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird ein Theil des Körpers völlig verbrannt unter Bildung von Essigsäure, während der übrige völlig unangegriffen bleibt. Bei der Behandlung des  $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketons in wässriger, warmer Lösung mit Brom bilden sich Spuren von Harz, während fast die ganze Menge glatt in Dibrommaleinimid vom Sdp. 225° verwandelt wird.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf  
 $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketon.

$\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrol reducirt sich leicht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, jedoch nicht ohne dass ein Theil desselben völlig zerstört wird; indessen haben uns alle andern Reductionsmittel noch weniger günstige Resultate gegeben. — 3 g  $\alpha$ -Mononitropyrrolmethylketon wurden in 500 ccm heisser Salzsäure gelöst und dieser Lösung nach und nach 10 g Zinnfeile zugegeben. Nach ca. 2stündigem Kochen wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volums eingedampft. Bei diesem Punkt beginnt eine Krystallisation, die beim Abkühlen der Lösung zunimmt, und die aus kleinen orangeröthen Nadeln, wahrscheinlich einer Verbindung der salzsauren Base mit Zinnchlorid, besteht. Ohne die Krystalle von der Flüssigkeit zu trennen, behandelt man das Ganze nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff. Die vom Zinn befreite Flüssigkeit ist gelb gefärbt und wird auf dem Wasserbade bis auf ca. 300 ccm eingedampft. Die stark gefärbte Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Man erhält sogleich lange gelbe Nadeln, deren Menge noch beträchtlich zunimmt, wenn man die Flüssigkeit während einiger Stunden sich selbst überlässt. Zuletzt setzen sich nach längerem Stehn auch ausser diesen Nadeln Krystalle von Platinsalmiak ab. Behufs Reinigung der Platinverbindung der neuen Base wurde sie einige Male aus siedender Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält so lange, gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum mit der Formel: »[C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)NH, HCl]PtCl<sub>4</sub>« übereinstimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet für [(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O)HCl]PtCl <sub>4</sub>
C	21.92	— —	21.80 pCt.
H	2.74	— —	3.33 »
N	—	8.52 —	8.52 »
Pt	—	— 29.52	29.61 »

Aus der vorstehenden Analyse geht hervor, dass das bei der Reduction des Mononitropseudoacetylpyrrols erhaltene Product das

$$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{NH} \\ \text{»}\alpha\text{-Monoamidopyrrilmethylketon} \quad \vdots \\ \text{COCH}_3 \end{array} \text{ ist.}$$

Die freie Base zu erhalten, scheint mit grossen Schwierigkeiten verknüpft zu sein, zumal es schon schwer ist, zur reinen salzsauren Verbindung zu gelangen. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum über Schwefelsäure bleibt ein krystallinischer, jedoch stark gefärbter Rückstand. Die wässrige Lösung mit Kalihydrat versetzt, giebt eine braune harzartige Ausscheidung, die wenig zu weiterer Untersuchung einladet. Wir hoffen jedoch irgend ein anderes, leichter zu reinigendes Derivat der Base erhalten zu können.

## II. Dinitropyrrol.

Die vorher besprochene alkalische Lösung, die alle jene Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pseudoacetylpyrrol gelöst enthält, die sich wie Säuren verhalten, wird mit Aether geschüttelt, um die letzten Spuren von  $\alpha$ -Mononitropyrilmethylketon, die sie noch enthalten könnte, zu entfernen, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit, die auf Zusatz von Säure ihre braunrothe Farbe verloren hat, wird mehrere Male mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aetherausuges bleibt ein gelber, syrupöser Rückstand, der langsam nach einigen Tagen beim Stehn über Aetzkalk im Exsiccator völlig fest wird. Die so erhaltene krystallinische Masse wird zwischen Fliesspapier, um eine geringe Menge eines öligen nicht krystallisirbaren Körpers zu entfernen, abgepresst und dann aus siedendem Wasser<sup>1)</sup> umkrystallisirt. Die sich beim Erkalten abscheidende Masse erscheint deutlich als ein Gemenge verschiedener Körper, die sich nicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen lassen. Die Trennung gelingt jedoch leicht, wenn man das nach einigen Krystallisationen aus Wasser über Schwefelsäure getrocknete Krystallgemenge aus heissem Benzol umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels erhält man, indem man zu rechter Zeit die ausgeschiedenen Krystalle immer von den Mutterlaugen trennt und oftmals die getrennten Krystalle fractionirt wieder umkrystallisirt, vier Körper von verschiedenem Aussehn, die wir in folgender Weise unterschieden haben. Der am wenigsten in Benzol lösliche Körper, der sich in relativ grösster

<sup>1)</sup> Die Menge an abgepresstem Rohproduct entspricht 37 pCt. auf das angewandte Pseudoacetylpyrrol berechnet.

Menge vorfindet, bildet grosse, gelbbraune Prismen (*a*), nach diesem erscheinen leicht gelb gefärbte Krystalle von unbestimmter Form (*b*), sodann konnten wir durch weiteres Fractioniren braune Warzen (*c*) erhalten und schliesslich, als am leichtesten löslich in Benzol, weisse, weiche, kleine Warzen. Die unter *a* angeführten Prismen bestehen aus Dinitropyrrrol, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.66	30.39	—	—	30.57 pCt.
H	2.18	2.17	—	—	1.91 »
N	—	—	27.18	26.80	26.75 »

Dinitropyrrrol schmilzt bei  $152^{\circ}$ , ist löslich in Aether, in Alkohol, in Essigsäure, in heissem Benzol und Toluol. Es löst sich auch in heissem Wasser und giebt eine stark gelbgefärbte Lösung damit, die beim Erkalten grosse, gelbgefärbte Krystallblätter absetzt. Auch Salzsäure und Schwefelsäure lösen ohne Zersetzung das Dinitropyrrrol. — Dinitropyrrrol zeigt das vollständige Verhalten einer Säure, es löst sich leicht in der Kälte unter starker Gelbfärbung in Kali- und Natronhydrat und in Ammoniak unter Bildung von Salzen; es löst sich ebenfalls in kohlen-sauren Alkalien und kann diesen Lösungen nicht durch Behandlung mit Aether entzogen werden.

Beim Behandeln der wässrigen Lösung des Dinitropyrrrols mit salpetersaurem Silber unter Zufügung einiger Tropfen Ammoniak erhält man eine gelatinöse, gelbe Fällung, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt und unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nadelchen besteht. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung lebhaft. Die saure Natur des Dinitropyrrrols beweist deutlich die

#### Baryumverbindung, $[C_4H_2(NO_2)_2N]_2Ba$ .

Man erhält dieses Salz durch Behandlung einer wässrigen Lösung des Dinitropyrrrols mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Baryum. Die stark gelbe Lösung setzt beim Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum Nadeln von der gleichen Farbe ab, die bis  $120^{\circ}$  getrocknet bei der Analyse ergaben:

Gefunden	Ber. für $C_8H_4N_6O_8Ba$
Ba 30.21	30.51 pCt.

Beim Erhitzen des Barytsalzes auf dem Platinblech erfolgt lebhaftes Verpuffen unter Zurücklassung eines Ringes von Kohle. — Lässt man eine Lösung von Dinitropyrrrol in Benzol an der Luft verdunsten, so erhält man ziemlich gut entwickelte Krystalle, deren krystallographische Beschreibung wir folgen lassen.

Die Krystalle dieses Körpers, welche aus zwei verschiedenen Krystallisationen erhalten wurden, waren immer im Innern hohl und waren nie an beiden Enden gut ausgebildet.

Krystallsystem: trimetrisch.

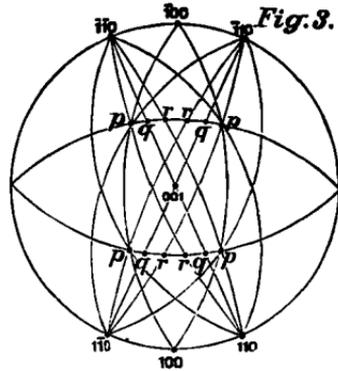
Constanten:  $a : b = 0.44123 : 1$ .

Beobachtete Formen: (110), (001), (100), ( $p$ ), ( $q$ ), ( $r$ ), siehe Fig. 3.

Spaltbarkeit leicht und vollständig, parallel zu (001).

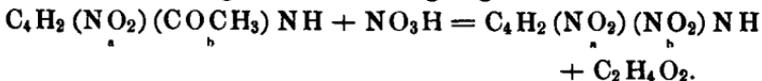
Ebene der optischen Axen parallel zu (010).

Spitze Bisectrix normal zu (100).



Die Krystalle zeigten die Pyramidenflächen ( $p$ ) ( $q$ ) ( $r$ ), welche aber immer krumm waren, so dass man nur unsichere Winkelmessungen erhalten konnte. In einem einzigen Krystall konnte die Pyramide ( $p$ ) gemessen werden. Diese Pyramide gab jedoch in anderen Krystallen so wenig übereinstimmende Werthe, dass man dieselben nicht benutzen konnte zur Vervollständigung der krystallographischen Constanten.

Das Dinitropyrrrol bildet sich nach dem  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon bei der beschriebenen Einwirkung in vorwiegender Menge. Man kann es auch erhalten zusammen mit dem Dinitropyrrilmethylketon, das wir weiter unten beschreiben werden, bei der Behandlung des  $\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrols mit rauchender Salpetersäure. Wir glauben nun, dass das Dinitropyrrrol durch directen Ersatz der Acetylgruppe des  $\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrols durch die Nitrogruppe entsteht, da es uns wenig wahrscheinlich erscheint, dass seine Bildung auf einem Oxydationsprocess des  $\alpha$ -Mononitropseudoacetylpyrrols beruhe, indem wir unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pseudoacetylpyrrol weder eine Nitrocarbopyrrolsäure noch eine Nitropyrrilglyoxylsäure haben erhalten können. Im übrigen haben wir auch weiter oben gezeigt, dass das  $\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon bei der Oxydation weder eine Nitrocarbopyrrolsäure noch eine Nitropyrrrolcarboketonsäure oder ein Mononitropyrrrol giebt. Wir glauben daher, dass durch die folgende Gleichung die Bildung des Dinitropyrrrols bei der vorliegenden Reaction genügend erklärt werde:



### III. Dinitropyrrilmethylketon.

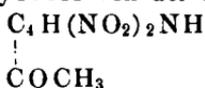
Dieser Körper ist in den beiden Fractionen enthalten, die wir oben unter  $b$  u.  $c$  bezeichneten. Wir haben diese beiden Krystallisationen

von so verschiedenem Aussehen gesondert verarbeitet; wir glauben, dass die Ursache des verschiedenen Aussehens desselben Körpers auf der Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallisationswasser beruhe, da das Dinitropseudoacetylpyrrol mit einem Molekül Wasser krystallisieren kann.

Fraction (b), aus kleinen, gelben Krystallen bestehend, wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.<sup>1)</sup> Die Gewichtsabnahme entspricht einem Molekül Wasser.

Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH + H_2O$
H <sub>2</sub> O 8.54	8.29 pCt.

Die wasserfreie Substanz besitzt die Zusammensetzung eines Dinitropseudoacetylpyrrols von der Formel:



Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5$
C 35.86	36.17 pCt.
H 2.76	2.51 »

Die Krystalle dieser Fraction schmelzen nach dem Trocknen bei 100° bei 114°.

Die Fraction (c), die aus braun gefärbten Warzen bestand, wurde ebenfalls einige Male aus siedendem Wasser unkrystallisirt; der so erhaltene Körper wurde in allen Punkten übereinstimmend mit dem aus der Fraction (b) nach der gleichen Behandlung erhaltenen gefunden. Obwohl nun die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften der beiden Körper die Möglichkeit von vornherein ausschloss, dass man es mit verschiedenen Körpern zu thun habe, so wurde dennoch zur grösseren Sicherheit auch der aus der Fraction (c) erhaltene Körper der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen bestätigten die Formel:  $C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH + H_2O$ . Die Wasserbestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5 + H_2O$
H <sub>2</sub> O 8.74	8.29 pCt.

Die wasserfreie Substanz hatte die Zusammensetzung:  $C_6H_5N_3O_5$ :

Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3O_5$
C 35.75 —	36.17 pCt.
H 3.12 —	2.51 »
N — 21.16	21.10 »

Dinitropyrrilmethylketon, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, schmilzt, wenn es nicht entwässert ist, bei ungefähr 106 bis 107°; bei

<sup>1)</sup> Die Substanz verliert das Krystallisationswasser auch beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum, jedoch sehr langsam.

100° getrocknet oder lange Zeit hindurch im Vacuum über Schwefelsäure gelassen, verliert es 1 Molekül Wasser und schmilzt bei 114°. Es löst sich leicht in Aether, in Alkohol und heissem Benzol; aus der Lösung in heissem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen in kleinen, gelben Nadelchen ab. Es ist auch löslich in den Alkalihydraten und kohlen-sauren Alkalien unter Bildung von gelben Lösungen; aus der Lösung in Kalihydrat scheidet sich bei genügendem Eindampfen das Kalisalz in Gestalt kleiner, gelber Nadelchen ab. — Die wässrige Lösung des Dinitropyrrilmethylketons giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak ein Silbersalz in Gestalt eines flockigen, gelben Niederschlags.

#### IV. $\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon.

Das  $\beta$ -Mononitropseudoacetylpyrrol ist unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Pyrrilmethylketon, die saures Verhalten zeigen, das am meisten lösliche in Benzol und findet sich daher in den letzten Mutterlaugen, aus denen es sich in Gestalt kleiner, weisser Warzen, oben unter *d* bezeichnet, abscheidet. Diese Fraction ist als letzte auch die am wenigsten reine und enthält immer ausser einem krystallisirbaren Antheil eine ölige Beimengung, infolge deren sie schon bei 90° zu schmelzen anfängt, bei 140° jedoch erst völlig zerflossen ist.

Beim Sublimiren der durch eine Krystallisation aus heissem Wasser zum Theil gereinigten Substanz erhält man lange Nadeln, die, einige Male aus heissem Wasser krystallisirt, constant bei 156° schmelzen und bei der Analyse mit den für ein Mononitropyrrilmethylketon berechneten Zahlen übereinstimmen:

	Gefunden		Ber. f. $C_4H_5NO_2 \cdot COCH_3NH$
C	46.46	—	46.76 pCt.
H	4.18	—	3.89 »
N	—	18.24	18.18 »

Der auf solche Weise erhaltene Körper besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie der, den wir zu Anfang beschrieben haben; er ist jedoch nicht identisch mit demselben, sondern besitzt physikalisch und chemisch verschiedene Eigenschaften. Wir wollen diese beiden isomeren Mononitropyrrilmethylketone unterscheiden, indem wir den bei 197° schmelzenden Körper » $\alpha$ -Verbindung« nennen und » $\beta$ -« den, der bei 156° seinen Schmelzpunkt hat.

$\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon ist sehr löslich in Aether, Alkohol und warmem Benzol. Aus heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in schönen, langen Nadeln ab. Es unterscheidet sich von seinem Isomeren vor Allem durch seinen ausgesprochen sauren Charakter; es löst sich schon in der Kälte in den Alkalihydraten und kohlen-sauren Alkalien und kann diesen Lösungen durch Aether nicht

entzogen werden. Beim Abdampfen seiner Lösung in Kalihydrat erhält man lange, gelbe Nadeln der Kaliumverbindung. — Seine wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak eine gelbe Fällung.

In nachfolgender Tabelle geben wir eine Zusammenstellung der Haupteigenschaften der beiden, von uns erhaltenen, isomeren Mononitropyrrilmethylketone:

	$\alpha$ -Mononitropyrrilmethylketon	$\beta$ -Mononitropyrrilmethylketon
Schmelzpunkt:	197 <sup>0</sup>	156 <sup>0</sup>
Krystallisirt aus siedendem Wasser:	in kleinen Krystallen.	in langen Nadeln.
Verhalten gegen kohlensaures Natron:	Löst sich in der Wärme; scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten wieder ab. Aus der alkalischen Lösung lässt es sich durch Aether ausziehen.	Löst sich darin schon in der Kälte. Durch Aether wird der alkalischen Lösung nichts entzogen.

Roma, Istituto chimico, 3. Mai 1885.

### 297. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Pyrrilendimethyldiketon.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass das wahre Acetylpyrrol durch weitere Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in Pyrrilendimethyldiketon oder Dipseudo-Acetylpyrrol verwandelt wird. Da es nun bekannt ist, dass das Pyrrol mit Essigsäureanhydrid wahres und Pseudo-Acetylpyrrol giebt, und dass dieses letztere in Dipseudo-Acetylpyrrol, das völlig übereinstimmend ist mit dem aus seinem Isomeren erhaltenen, umgewandelt werden kann, so haben wir Pyrrol mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur in Röhren erhitzt, in der Hoffnung so direct Dipseudo-Acetyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 881.