

228. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Nitroverbindungen der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 22. April.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir schon einige Verbindungen beschrieben, die wir durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Pyrrylmethylketon erhalten haben. Letzterer Körper, sowie das Pyrocoll waren bis dahin die einzigen Abkömmlinge des Pyrrols, aus welchen die Nitroverbindungen dieser Reihe erhalten wurden. Wir haben nun die rauchende Salpetersäure bei niederer Temperatur auch auf andere Verbindungen des Pyrrols einwirken lassen, nicht nur, um das Verhalten dieser letzteren gegenüber jenem Reagens zu studiren, sondern auch in der Absicht, die Zahl der bekannten Nitroverbindungen zu vermehren, da dieselben vielleicht bei der ferneren Entwicklung der Isomeren in der Pyrrolreihe²⁾ ein gewisses theoretisches Interesse haben könnten.

I. Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Pyrrylen-dimethyldiketon (Dipseudoacetylpyrrol).

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Pseudoacetylpyrrol mit Hilfe von rauchender Salpetersäure eine Reihe von Nitroverbindungen sich erhalten lassen, führte uns dazu, die Einwirkung der Salpetersäure auf die Diacetylverbindung des Pyrrols, die noch weit beständiger ist, als das Pseudoacetylpyrrol, zu studiren.

Feingepulvertes Pyrrylen-dimethyldiketon wurde in kleinen Antheilen in ein Kölbchen, das einen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure enthielt und durch kaltes Wasser gut abgekühlt war, eingetragen. Auf 3 g Substanz wurden ungefähr 150 ccm rauchende Salpetersäure angewandt. Das Keton löst sich unter leichter Rothfärbung und ohne bemerkenswerthe Erwärmung der Säure. Letztere wurde schliesslich in überschüssiges kaltes Wasser gegossen und dasselbe sodann mit Aether erschöpft. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt ein öliger Rückstand, der beim Erkalten fast völlig erstarrt. Einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, wurden hellgelbe, bei ungefähr 145° schmelzende Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung musste die Substanz jedoch sublimirt werden; das Sublimat bestand aus langen, weissen Nadeln und wurde nun nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper schmolz bei 149°. Die Ana-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1456.

²⁾ Gazzetta chim. XVI, 46. G. Ciamician. Sulla costituzione del Pirrolo.

lyse führte zur Formel eines Mononitropyrrolendimethyldiketons, ($C_8H_8N_2O_4$).

		Gefunden		Ber. für $C_8H_8N_2O_4$
C	48.96	48.76	—	48.98 pCt.
H	4.61	4.38	—	4.08 „
N	—	—	14.35	14.28 „

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich beim Erkalten in langen Nadeln wieder aus. Sie besitzt eine saure Reaction und löst sich leicht in den kohlen-sauren Alkalien, aus welcher Lösung sie durch Aether nicht wieder ausgezogen werden kann.

Ob in der bei Reinigung des Rohproducts erhaltenen Mutterlauge noch andere Verbindungen, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden waren, konnten wir bei der von uns angewandten Menge Pyrrylendimethyldiketons nicht entscheiden.

II. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α -Carbopyrrolsäure.

Es ist bekannt, dass das Pyrocoll bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure ein Dinitropyrocoll¹⁾ giebt, von dem man weiter zu einer Mononitrocarbopyrrolsäure gelangen kann. Obwohl die Carbopyrrolsäure bei weitem weniger beständig ist als ihr Anhydrid, haben wir dennoch, ermuthigt durch die bisher erhaltenen guten Resultate, rauchende Salpetersäure, die durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt war, auch auf Carbopyrrolsäure einwirken lassen, in der Hoffnung, eine Nitroverbindung zu erhalten, die sich von der vom Dinitropyrocoll sich ableitenden unterscheiden würde. Carbopyrrolsäure widersteht nun in der That der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, im Falle dieselbe im grossen Ueberschuss und bei sehr niedriger Temperatur angewandt wird. — Diese Thatsache beweist, dass wahrscheinlich der grösste Theil der Pyrrolabkömmlinge im Stande ist, Nitroderivate zu liefern, wenn man die für die Reaction günstigen Bedingungen einhält, d. h. verhindert, dass die Substanz durch die Salpetersäure zerstört werde, bevor sie in Nitroverbindung umgewandelt ist.

Die Carbopyrrolsäure giebt indessen mit rauchender Salpetersäure keine Nitrocarbopyrrolsäuren, wie man hätte annehmen können, sondern sie wird hauptsächlich in dasselbe Dinitropyrrrol verwandelt, das wir im vorigen Jahre aus dem Pyrryldimethyldiketon erhalten haben. Ausser dieser Verbindung jedoch, und anderen, die wir bisher noch

¹⁾ Diese Berichte XV, 1082.

nicht genauer haben untersuchen können, bildet sich wahrscheinlich noch ein anderes isomeres Dinitropyrrol, jedoch nur in so geringer Menge, dass wir es bisher noch nicht im Zustande völliger Reinheit haben erhalten können. Augenscheinlich substituirt bei dieser Reaction der Salpetersäurerest nicht nur den Wasserstoff in der Carbopyrrolsäure sondern auch die Carboxylgruppe. In den beiden Dinitropyrrolen wird deshalb die eine Nitrogruppe wahrscheinlich in der α -Stellung sich befinden, da aus verschiedenen Gründen anzunehmen ist, dass die Carboxylgruppe in der α -Carbopyrrolsäure diese Stellung¹⁾ einnimmt. —

Feingepulverte Carbopyrrolsäure wurde in kleinen Antheilen in ein Kölbchen, das überschüssige rauchende Salpetersäure enthielt und auf -18° abgekühlt wurde, eingetragen. Auf 5 g Carbopyrrolsäure wurden ungefähr 200 ccm Salpetersäure angewandt. Die Flüssigkeit färbt sich bei jedesmaligem Eintragen der Carbopyrrolsäure rothbraun, durch Schütteln verschwindet jedoch diese Färbung immer wieder. Ist alle Carbopyrrolsäure eingetragen, so wird die hellroth gefärbte Lösung in eine grosse Menge auf 0° abgekühltes Wasser gegossen, und dieses dann mit Aether wiederholt ausgezogen. Der ätherische Verdunstungsrückstand, ein gelbes Oel darstellend, beginnt schon beim Erkalten zu krystallisiren und wird zur Entfernung der Salpetersäure längere Zeit hindurch über Aetzkalk stehn gelassen. Das so erhaltene zum grössten Theil feste Product lässt sich mit Hilfe der Saugpumpe leicht von einem flüssiggebliebenen Theil trennen und wird durch einige Krystallisationen aus heissem Wasser weiter gereinigt. Beim Abkühlen scheiden sich grosse Blätter ab, die bei 152° schmelzen und alle Eigenschaften des von uns im vorigen Jahre beschriebenen Dinitropyrrols aufweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.62	30.57 pCt.
H	2.06	1.91 »

Einige Bemerkungen möchten wir noch dem, was wir früher über diesen Körper geschrieben haben, hinzufügen. Dinitropyrrol, vom Schmelzpunkt 152° , ist, wenn es rein ist, fast farblos. Die kleinsten Spuren von Unreinheit genügen, um ihm eine gelbe Farbe zu geben. Unsere Versuche dasselbe in eine Amidoverbindung überzuführen, haben uns bisher nur negative Resultate gegeben. Es wird leicht tiefer zersetzt unter Bildung von Ammoniak oder schwarzen, zu weiterer Untersuchung wenig einladenden Zersetzungsproducten. Aus 10 g Carbopyrrolsäure werden 6 g reines Dinitropyrrol erhalten.

Die bei Reinigung des Dinitropyrrols vom Schmelzpunkt 152° abfallenden Mutterlauge enthalten einen in Wasser löslicheren Körper,

¹⁾ Gazzetta chim. XVI, 46.

der beim Stehen der Laugen über Schwefelsäure in glänzenden Nadeln sich abscheidet. Leider bildet sich dieser neue Körper nur in sehr geringer Menge, so dass wir ihn noch nicht im Zustande völliger Reinheit haben erhalten können. Sein Schmelzpunkt liegt bei 173°. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die sich den für ein Dinitropyrrrol verlangten sehr nähern.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.96 —	30.57 pCt.
H	2.22 —	1.91 „
N	— 27.30	26.75 „

Der neue Körper schmilzt unter Zersetzung bei 173°; krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln; die wässrige Lösung besitzt saure Reaction. Er ist ausserdem löslich in Aether, Alkohol sowie in heissem Benzol.

Wir glauben, dass diese durch Einwirkung der Carbopyrrolsäure auf rauchende Salpetersäure erhaltene, bei 173° schmelzende Verbindung isomer mit der vom Schmelzpunkt 152° sei, die man in grösserer Menge sowohl aus der Carbopyrrolsäure, wie aus dem Pyrrolmethylketon erhalten kann. — 14 g Carbopyrrolsäure gaben nur 0.6 g bei 173° schmelzender reiner Substanz. Ausser diesen beiden Dinitropyrrrolen entstehen bei der beschriebenen Reaction noch andere hauptsächlich im öligen, schwer krystallisirbaren Antheil des Rohproducts enthaltene Körper; dieselben wurden vorläufig nicht näher untersucht.

Zum Schluss geben wir eine tabellarische Uebersicht der bisher bekannten Nitroverbindungen der Pyrrolreihe.

	Schmelzpunkt
Dinitropyrrrol [$C_4H_2(NO_2)_2NH$]	152°
Dinitropyrrrol	173° (?)
Mononitrocarbopyrrolsäure [$C_4H_2(NO_2)(COOH)NH$]	144—146°
Dinitropyrocoll [$C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$]	—
α -Mononitropyrrylmethylketon [$C_4H_2(NO_2)(COCH_3)NH$]	197°
β -Mononitropyrrylmethylketon	156°
Dinitropyrrylmethylketon [$C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH$]	114°
Mononitropyrrylendimethyldiketon [$C_4H(NO_2)(COCH_3)_2NH$]	149°

Roma, Istituto chimico 4. April 1886.