

nur die S. 1441 angegebene recht, da es einerlei, ob man für  $1 + \alpha(T + t)$  den Ausdruck  $1 + \alpha T + \frac{v d}{V}$  setzt. Entgegen der Angabe muss das Volumen des Dampfes bei dem Anfangsdruck B genommen werden, da jenes durch die Druckänderung dargestellt wird. Statt Gleichung I S. 1435 hat man nun die etwas veränderte:

$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)(BV - h'v)}{V(V + v)B^2(h' - h)} \cdot \frac{760}{g}.$$

Dehnt man das Volumen V entsprechend der Dampfentwicklung aus, so dass der Druck constant bleibt, so kommt man zu der fälschlich als Grundgleichung bezeichneten Formel (S. 1440), welche richtig lauten muss:

$$B + h \left\{ V \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T} + v \right\} = B + h \left\{ \frac{V(1 + 3\beta T) - v d}{1 + \alpha T} + v + \frac{v d}{1 + \alpha T} \right\},$$

da beide Gleichungstheile stets ein gleiches Luftgewicht vorstellen sollen. Die letzte Formel besagt übrigens, dass die Vermehrung von V durch Ausdehnung den Raum des Dampfes, auf Zimmertemperatur reducirt, vorstelle. Auf diesem, wie ich Grund habe anzunehmen, neuen Princip, lässt sich ein einfacher Apparat construiren, mit dem ich bereits einige, demnächst zu publicirende Bestimmungen ausgeführt habe.

Zürich, im Mai 1887. Physik. Laboratorium der Universität.

**376. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Propionsäureanhydrids auf Pyrrol.**

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

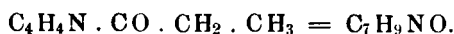
Die Ueberführung des Pyrrols in zwei isomere Acetylderivate bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids macht es wahrscheinlich, dass auch andere Säureanhydride der Fettreihe in analoger Weise wirken, was thatsächlich durch die folgenden Versuche bestätigt wird. Dieselben sind zwar zum Zweck einer anderen Untersuchung unternommen worden, da wir bei derselben jedoch das gewünschte Ziel nicht erreichten, so wollen wir uns hier auf die kurze Beschreibung der erhaltenen Verbindungen beschränken.

34 g Pyrrol werden mit 200 g Propionsäureanhydrid unter Zusatz von 40 g frisch geschmolzenem propionsaurem Natrium während 6 Stun-

den am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Säureanhydrid bei etwa 120° aus dem Oelbade unter vermindertem Druck abgesotten und der halb feste Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus dem Destillat gewinnt man durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und sorgfältiges Fractioniren des Rückstandes das N-Propionylpyrrol. Dasselbe stellt frisch destillirt, ein schwer flüssiges gelbliches Oel dar, das sich am Licht und an der Luft dunkler färbt. Es besitzt einen dem N-Acetylpyrrol sehr ähnlichen Geruch, zeigt nach vielfachem Fractioniren den constanten Siedepunkt 192—194°. Durch Kochen mit Alkali wird es in Pyrrol und Propionsäure gespalten.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	68.29	68.37	— pCt.
H	7.31	7.52	— »
N	11.39	—	10.96 »

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebenen verharzten Rückstand, wird durch vielfaches Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle, Ausziehen der erkalteten Filtrate mit Aether und Destillation des Aetherrückstandes das C-Propionylpyrrol,  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)\text{NH}$ , als krystallinische Masse erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen lässt. Sie besteht schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus völlig farblosen Krystallnadeln, die bei 52° schmelzen und bei 222—225° unzersetzt destilliren. Bei der Analyse wurde gefunden:

C	68.42 pCt.
H	7.59 »

Das C-Propionylpyrrol zeigt ein dem C-Acetylpyrrol genau analoges Verhalten. In kochendem Alkali löst es sich auf und fällt beim Erkalten unzersetzt wieder aus. Wird die heisse wässrige Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so fällt auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eine weisse krystallinische Silberverbindung, deren Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)\text{NAg}$ , durch die Silberbestimmung bestätigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	46.95	46.95 pCt.

Endlich wird auch das Di-C-Propionylpyrrol in ganz analoger Weise wie das Di-C-Acetylpyrrol erhalten.

Man erhitzt zu dem Ende im geschlossenen Rohr 5 g Pyrrol mit 50 g Propionsäureanhydrid sechs Stunden auf 260°. Der stark verharzte Röhreninhalt wird mit heissem Wasser aufgenommen, die saure

Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und nach dem Abfiltriren und Erkalten wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand wird mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und endlich durch Umsublimiren in Form schön glänzender farbloser Krystallblättchen erhalten, sie schmelzen bei 116—117° und ergaben bei der Analyse:

	Ber. für $C_4H_2(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2NH$	
C	66.75	67.04 pCt.
H	7.52	7.26 „

Was die Ausbeuten bei der Darstellung der oben beschriebenen Körper anbetrifft, so sind dieselben wenig befriedigend; sie erreichen etwa die Hälfte derjenigen, welche man bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol erhält.

### 377. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Oxydation von Ketonen mittels Kaliumferricyanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Im weiteren Verfolge unserer Untersuchung über die Einwirkung einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung auf gemischte Ketone<sup>1)</sup> haben wir zunächst unser Augenmerk auf diejenigen Ketone gerichtet, welche nach den Untersuchungen von A. Claus und seinen Schülern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Ketonensäuren bilden. Von dem genannten Forscher ist bekanntlich die Regel aufgestellt worden<sup>2)</sup>, dass »die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt«. So werden z. B. das Methyl-*p*-Xylylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$ , (aus *p*-Xylol und Acetylchlorid nach der Friedel- und Craft'schen Reaction) und das Methyl-*m*-Xylylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus *m*-Xylol), sowie ferner das Methyl-Cymylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{5}{C_3H_7} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus Cymol), durch Kaliumpermanganat zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren oxydirt, während das *p*-Methyl-Tolylketon,  $C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus Toluol), und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 386.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 234 und 3182.