

Alkoholconstante 3.8.		Amidconstante 8.4.	
Fluor	19 = 5 × 3.80	Cobalt	58.6 = 7 × 8.37
Natrium	23 = 6 × 3.83	Yttrium	93 = 11 × 8.45
Zink	64.9 = 17 × 3.82	Zinn	117.8 = 14 × 8.41
Brom	79.8 = 21 × 3.80	Jod	126.5 = 15 × 8.44
Strontium	87.2 = 23 × 3.79	Erbium	169 = 20 × 8.45
Molybdän	95.6 = 25 × 3.82	Wolfram	184 = 22 × 8.36
Palladium	106.2 = 28 × 3.79	Quecksilber	199.8 = 24 × 8.33
Zinn	117.8 = 31 × 3.80	Thallium	203.6 = 24 × 8.48
Antimon	122 = 32 × 3.81	Wismuth	210 = 25 × 8.40
Jod	126.5 = 33 × 3.83	Mittel	8.41
Caesium	133 = 35 × 3.80		
Baryum	136.8 = 36 × 3.80		

Die Atomgewichte der übrigen Elemente können leicht mittelst einer der obigen zweigliedrigen Formeln berechnet werden.

Was schliesslich die Bemerkung des Hrn. Thomsen betrifft, ich hätte in meiner Kritik ganz von der chemischen Seite der Frage abgesehen, so ist dieselbe unverständlich, denn es folgt in der Erwiderung gar nichts, was auf diesen Mangel Bezug hätte. Wenn etwa der Einfluss der freien Valenzen auf die Drehung oder die Bildung von Verbindungen der activen Substanzen mit dem Lösungsmittel gemeint sein sollte, so ist es allerdings besser, darüber zu schweigen, da alle Beweise über diese Punkte fehlen.

Auf Grund des Obigen wiederhole ich meine frühere Behauptung: „dass die von Thomsen aufgestellten Gesetze vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren.“

### 195. G. L. Ciamician: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben die von Körner vorgeschlagene Pyridinformel ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, so dass man jetzt wohl die Pyridinreihe mit der Benzolreihe vergleichen kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich auch vom Pyrrol eine ähnliche Reihe von Verbindungen werde ableiten lassen, obwohl noch bis vor ganz kurzer Zeit nur äusserst wenig Repräsentanten derselben bekannt waren. Weidel und ich haben vor einem Jahre in diesen Berichten<sup>1)</sup> die zwei ersten wirklichen Homologen des Pyrrols be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 65.

schrieben (Homo- und Dimethylpyrrol) und damit die Ausgangspunkte für den Aufbau der Pyrrolreihe geliefert.

Ich werde mich hier auf eine kurze Beschreibung einiger neuer Verbindungen beschränken und behalte mir vor, sobald es diese mit vielen Schwierigkeiten verknüpften Untersuchungen erlauben werden, an anderem Orte ausführlich über diese Körper zu berichten.

Ich habe vor einiger Zeit <sup>1)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass das im Thieröl enthaltene Homopyrrol ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen sei und bin jetzt in der Lage, den Beweis dafür zu liefern.

Das Ausgangsmaterial bildete die zwischen 140 und 150° siedende Fraktion des von den Pyridinbasen befreiten Thieröles. Dieselbe wurde durch wiederholtes Kochen mit gepulvertem Aetzkali von den Nitrilen der Fettsäuren befreit, um dann daraus mit metallischem Kalium das Homopyrrol, nach der von Weidel und mir angegebenen Methode, zu gewinnen. Dasselbe wurde alsdann einer sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen, um alles das, was unter 140° (Pyrrol) und über 150° (Dimethylpyrrol) siedet, abzuscheiden, und dann wieder in die Kaliumverbindung verwandelt.

Ich habe schon vor einigen Monaten <sup>2)</sup> angedeutet, dass unter Verschmelzen des Homopyrrolkaliums mit Aetzkali Pyrrolcarbonsäuren entstehen. Diese Operation wird am besten folgendermassen ausgeführt: Man trägt 20 g Homopyrrolkalium in 100 bis 120 g schmelzendes (entwässertes) Kali ein. Anfangs schwimmt die geschmolzene Kaliumverbindung auf dem fließenden Kalihydrat, aber nach kurzer Zeit löst sich letztere unter lebhafter Wasserstoffentwicklung darin auf. Es ist sehr schwer, den richtigen Augenblick zu treffen das Schmelzen zu unterbrechen, um nicht zu viel unzersetztes Homopyrrolkalium zurückzubehalten, oder durch zu langes Erhitzen die gebildete Säure nicht zu zerstören (es bildet sich neben Kohlensäure und Kohle durch Blausäure). Man unterbricht am besten dann, wenn eine herausgenommene Probe der Schmelze beim Lösen im Wasser nur Spuren von Homopyrrol liefert und beim Ansäuern einen ganz schwachen Geruch nach Blausäure wahrnehmen lässt.

Nach beendeter Operation löst man die Masse in Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (um nicht die Carbonsäure zu verharzen), filtrirt von ausgeschiedenen harzigen Substanzen ab und schüttelt rasch, um Zersetzung <sup>3)</sup> zu vermeiden, fünf oder sechs Mal mit Aether aus. Die Abdampfückstände werden vereinigt und bilden

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie I, Bd. 494, und diese Berichte XIII, 2235.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Lässt man die angesäuerte Lösung einige Zeit stehen, so färbt sie sich roth und trübt sich durch harzige Ausscheidung.

eine gelblichrothe, krystallinische Masse, die sich aber bald dunkelrothbraun färbt.

Sie ist ein Gemenge von zwei isomeren Säuren, die man durch Bleizuckerlösung trennen kann.

Zur Reinigung des Gemenges löst man dasselbe in Wasser auf und schüttelt mit Thierkohle. Das fast farblose Filtrat behandelt man mit Bleizuckerlösung. Man erhält einen reichlichen, schleimigen, weissen Niederschlag A., das durch Filtration von der Lösung B. getrennt wird. A. und B. werden mit Schwefelwasserstoff entbleit und jedes für sich fünf bis sechs Mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Abdampfrückstände sind noch roth gefärbt und werden durch Lösen in Wasser und Schütteln mit Thierkohle gereinigt.

Die farblose wässrige Lösung, welche von der mit B. bezeichneten Flüssigkeit stammt, wird im Vacuum über Aetzkalk abgedampft und man erhält so anfangs farblose, später grau werdende Krystallblättchen, welche alle Eigenschaften der Schwanert'schen Carbo-pyrrolsäure besitzen. Sie schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 191°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5 H_5 NO_2$
C	54.00	54.05 pCt.
H	4.65	4.50 -

Um die zweite, vom Niederschlage A. stammende Säure zu erhalten, kann man nicht, ohne sie theilweise zu zersetzen, ihre wässrige Lösung abdampfen. Man zieht deshalb dieselbe mit Aether aus und erhält so eine weisse oder rosaroth gefärbte Masse, die aus feinen Nadeln besteht und sich bei 161—162° verflüssigt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5 H_5 NO_2$
C	54.58 <sup>1)</sup>	54.05 pCt.
H	4.77	4.50 -

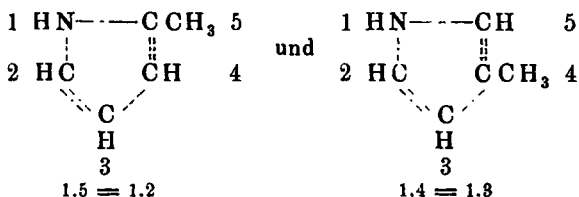
Diese Säure ist die von mir durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Pyrrolkalium synthetisch dargestellte  $\beta$ -Carbolpyrrolsäure<sup>2)</sup>.

Es ist noch hervorzuheben, dass die Ausbeute an dieser zweiten Säure weit schlechter ist als an der ersten, was natürlich in der Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper in Pyrrol und Kohlensäure zerfällt, seinen Grund hat.

<sup>1)</sup> Diese etwas zu gross gefundene Zahl für den Kohlenstoff erklärt sich leichter durch die grosse Schwierigkeit diese Substanz vollkommen rein zu erhalten in Folge ihrer grossen Neigung in Kohlensäure und Pyrrol zu zerfallen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2285.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass das im Thieröl vorkommende Homopyrrol bei der Oxydation zwei isomere Pyrrol-carbonsäuren liefert, dass somit das Homopyrrol wirklich ein wahres Homologe des Pyrrols ist, und dass wahrscheinlich der zwischen 140 und 150° siedende Antheil des animalischen Theers zwei isomere Homopyrrole enthält, welche nach der Pyrrolformel von Baeyer<sup>1)</sup> folgende Constitution haben müssten:

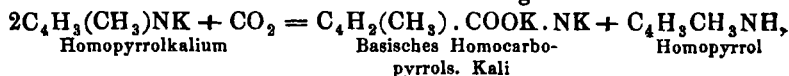


Letztere Frage wurde gelöst durch Verwandlung der Homopyrrole in Homocarbopyrrolsäuren.

Wenn man das aus dem Thieröl dargestellte Homopyrrolkalium in einem Strome von trockener Kohlensäure auf 180—200° erhitzt, so erhält man zwei isomere Homocarbopyrrolsäuren, aus welchen man leicht die zwei isomeren Homopyrrole darstellen kann.

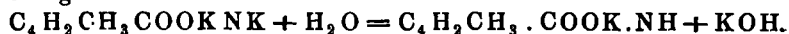
Die Operation wird auf folgende Art ausgeführt: Man erhitzt je 20 g der Kaliumverbindung in einer weiten, in einem Luftbad sich befindenden Glasröhre auf 180 bis 200°, während man einen Strom trockener Kohlensäure durchbleitet. Die Masse schmilzt im Anfang, bläht sich auf und erstarrt dann wieder nach und nach, während ein Theil des Homopyrrols abdestillirt. Die Operation dauert ungefähr zwei Stunden. Der Röhreninhalt wird dabei in eine spröde, zerfliessliche Masse verwandelt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



welcher auch der Menge des erhaltenen Homopyrrols entspricht.

Das Reaktionsprodukt muss die Formel „C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub> · COOK · NK“ haben und zerfällt wahrscheinlich mit Wasser nach der Gleichung:



Die Trennung und Reinigung der beiden isomeren Säuren erfolgt in derselben Weise wie die Trennung und Reinigung der α- und β-Carbopyrrolsäure.

Man entzieht der angesäuerten wässrigen Lösung des Säuregemisches dasselbe mittelst Aether, löst den Abdampfrückstand wieder

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 517.

in Wasser auf und entfärbt mit Thierkohle. Die Trennung erfolgt durch Ueberführung in die Bleisalze. Man erhält zwei Säuren, deren Schmelzpunkte stark von einander differiren und wovon die eine leichter zersetzlich ist als die andere.

Der Körper, den ich  $\alpha$ -Homocarbopyrrolsäure nennen will, schmilzt bei  $169.5^{\circ}$  und gibt ein leichtlösliches Bleisalz; während die zweite Säure,  $\beta$ -Homocarbopyrrolsäure, bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt, nämlich bei  $142.4^{\circ}$ , und ein schwerlösliches Bleisalz liefert.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden für $\alpha$ -Homocarbopyrrols.	Gefunden für $\beta$ -Homocarbopyrrols.	Berechnet für $C_6H_7NO_2$
C	57.45	57.83	57.60 pCt.
H	5.63	5.89	5.60 -

Die  $\alpha$ -Homocarbopyrrolsäure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet farblose Blättchen.

Die  $\beta$ -Homocarbopyrrolsäure erhält man durch Abdampfen ihrer ätherischen Lösung in Form von weissen Krystallkrusten. Beim Kochen oder Eindampfen ihrer wässrigen Lösung erfolgt partielle Zersetzung.

Wenn man die Kalksalze dieser beiden Säuren mit gelöschtem Kalk destillirt, oder die beiden Säuren für sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man die zwei correspondirenden, isomeren Homopyrrole, die ich als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Homopyrrol entsprechend den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Homocarbopyrrolsäuren bezeichnen will. Damit soll jedoch vorläufig nicht gesagt sein, dass das  $\alpha$ -Homopyrrol der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure und das  $\beta$ -Homopyrrol der  $\beta$ -Carbopyrrolsäure entspricht, dieses wird man erst durch die Oxydation der beiden isomeren Homopyrrole entscheiden können.

Das  $\alpha$ -Homopyrrol siedet bei  $147-148^{\circ}$  bei 750 mm Barometerstand.

Das  $\beta$ -Homopyrrol siedet bei  $142-143^{\circ}$  bei 742.7 mm Barometerdruck.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden für $\alpha$ -Homopyrrol	Gefunden für $\beta$ -Homopyrrol	Berechnet für $C_5H_7N$
C	74.07	73.68	74.07 pCt.
H	8.99	8.73	8.64 -

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass wirklich in der zwischen  $140^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  siedenden Fraktion des Thieröles zwei isomere Homopyrrole enthalten sind, entsprechend den zwei isomeren Carbonsäuren, welche man durch Oxydation des Gemisches erhält.

