

ein periodisches (oktavenweises) Wiederkehren ähnlicher Eigenschaften zu erkennen sei. Diese Zusammenstellung und dieser Hinweis bilden zusammen den eigentlichen Kern des periodischen Gesetzes.

So lange die Kernidee unverändert bleibt, kann die spätere Entwicklung einer Theorie an der Urheberschaft derselben nichts ändern. Die ursprünglichen Dalton'schen Atomgewichte z. B. haben mit unsern jetzigen sehr wenig Gemeinschaftliches, aber weil Dalton die Idee des Atomgewichts zuerst richtig auffasste, wird er mit Recht als der Urheber der chemischen Athomtheorie betrachtet. Parva componere magnis möchte ich meine kleinen Tabellen vom ähnlichen Standpunkt beurtheilen lassen.

Zur weiteren Benachrichtigung erlaube ich mir auf meine jetzt gesammelten Beiträge zu dieser Frage zu verweisen: »The Periodic Law« (London 1884, Spon'sche Verlagshandlung).

London, im April 1884.

285. G. Ciamician und P. Silber: Beiträge zur Kenntniss der α -Carbopyrrolsäure.

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachfolgenden beschreiben wir einige Derivate der α -Carbopyrrolsäure, die, obwohl schon seit langer Zeit bekannt, bisher noch nicht eingehender untersucht wurde.

1. Ueber die Darstellung der α -Carbopyrrolsäure aus Pyrrol.

Um aus dem Pyrrol die α -Carbopyrrolsäure zu erhalten, haben wir nach der Methode, der Senhofer und Brunner sich bekanntlich zuerst bedienten um die Carboxylgruppe in Phenole einzuführen, Pyrrol mit einer Lösung von kohlen saurem Ammon in geschlossenen Röhren erhitzt. 2 g Pyrrol wurden mit 8 g kohlen saurem Ammon und 10 g Wasser während 6—10 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der Röhreninhalt, der zum Theil etwas verkohlt ist, besteht nach dem Erhitzen ausser wieder auskrystallisirtem, überschüssigem, kohlen sauren Ammon aus einer geringen, öligen Schicht von unangegriffenem Pyrrol und einer wässerigen, hellbraun gefärbten Flüssigkeit, die das Ammonsalz der Carbopyrrolsäure enthält. Man füllt den Inhalt der erhitzten Röhren in eine Retorte und erhitzt dieselbe im Wasserbade, um den

grössten Theil des kohlsauren Ammons und das Pyrrol zu entfernen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird genügend concentrirt, filtrirt und nach völligem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Um die Carbopyrrolsäure so bald wie möglich dem Einflusse der Schwefelsäure zu entziehen, schüttelt man einige Male schnell hinter einander mit Aether aus, verdampft dann den ätherischen Auszug und erhält so eine rothbraune, krystallinische Masse, die man einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus 35–40 g Pyrrol wurden in dieser Weise 13 g reine Carbopyrrolsäure erhalten, die sich in Allem identisch erwies mit dem von Schwanert aus dem schleimsauren Ammon dargestellten Produkte. Die Säure schmilzt bei 192° unter Zerfall in Kohlensäure und Pyrrol, wenn sie in kleinen, geschlossenen ¹⁾ Schmelzpunktsröhrchen erhitzt wird.

Um uns bezüglich der Uebereinstimmung unserer Säure mit der von Schwanert Gewissheit zu verschaffen, haben wir die aus dem Pyrrol erhaltene und die aus dem schleimsauren Ammon dargestellte Säure in den Methyläther übergeführt; in beiden Fällen erhielten wir dieselbe bei 73° schmelzende Verbindung, die wir weiter unten näher beschreiben. Die in der angedeuteten Weise dargestellte Carbopyrrolsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2$
C	53.69	54.05 pCt.
H	4.63	4.50 »

Erhitzt man bei Darstellung der Säure die Röhren über 140° , so findet sich in der durch Umkrystallisation des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol abfallenden Mutterlauge eine geringe Menge einer in wässriger Lösung mit essigsaurem Blei fällbaren Säure, die wohl mit der β -Carbopyrrolsäure, die man durch Einwirken von Kohlensäureanhydrid auf schmelzendes Pyrrolkalium erhält, identisch sein könnte. — Es scheint, dass beim Erhitzen der Röhren über 150° sich grössere Mengen dieser mit essigsaurem Blei fällbaren Säure bilden, uns war es jedoch nicht möglich diese Versuche weiter fortzusetzen, da bei einer über 150° gehenden Temperatur der grösste Theil der Röhren dem Drucke nicht widerstand.

2. Ueber einige Salze und Aether der α -Carbopyrrolsäure.

Von den Salzen der α -Carbopyrrolsäure kannte man bisher nur das Ammon-, Baryt- und Bleisalz; im Verlaufe unserer Untersuchung

¹⁾ Wir haben beobachtet, dass, wenn man die Carbopyrrolsäure in geschlossenen längeren über das Niveau des Oelbades oder der Schwefelsäure herübertagenden Schmelzpunktsröhrchen — oder auch in offenen Röhrchen — erhitzt, ein Theil der Säure sublimirt und dass der kleine bleibende Rückstand bis auf etwa 207° erhitzt werden kann, bevor er schmilzt.

haben wir Gelegenheit gehabt zwei andere darzustellen, deren kurze Beschreibung wir geben.

Das Kalksalz erhält man durch Versetzen einer wässerigen, kochenden Säurelösung mit Kalkmilch. Man concentrirt die Flüssigkeit, die vom überschüssigen Kalk befreit ist, durch Eindampfen auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure und erhält so kleine, weisse Schüppchen, die, über Chlorcalcium getrocknet, nicht mehr an Gewicht abnehmen.

Bei der Analyse wurden erhalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_8N_2O_4)_2Ca$
Ca	15.33	15.38 pCt.

Das einmal getrocknete Salz löst sich nur schwer wieder in Wasser. Bei der Destillation des scharf getrockneten Kalksalzes erhält man nur Pyrrol, dasselbe erhält man ebenfalls bei der Destillation eines Gemisches von Kalksalz und ameisensaurem Kalk.

Das Silbersalz fällt in Gestalt eines weissen Pulvers beim Versetzen einer wässerigen Barytsalzlösung mit salpetersaurem Silber. Sind die Lösungen stark verdünnt, so bilden sich nach einiger Zeit kleine Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NO_2Ag$
Ag	49.51	49.54 pCt.

Das Silbersalz ist wenig löslich in Wasser und kann damit gekocht und bis 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern.

Den Methyläther der α -Carbopyrrolsäure erhält man durch circa einstündiges Erhitzen des Silbersalzes mit einem Ueberschusse von Jodmethyl in geschlossenen Röhren im Wasserbade. Man verjagt den Ueberschuss des Jodmethyls und behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Den Verdunstungsrückstand krystallisirt man einige Male aus heissem Petroleumäther und erhält so bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels lange Nadeln oder grosse, abgeflachte Prismen der neuen Verbindung, die häufig leicht roth gefärbt sind und einen aromatischen Geruch besitzen. Bei der Analyse wurden erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4CH_2NO_2$
C	57.45	57.60 pCt.
H	5.82	5.60 »

Der Methyläther schmilzt bei 73° , ist leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig in Petroleumäther und Wasser.

Den Aethyläther der α -Carbopyrrolsäure erhält man in derselben Weise wie den Methyläther aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl. Der Aetherauszug des vom Ueberschuss an Jodäthyl befreiten Produktes hinterlässt nach dem Verdampfen eine ölige Flüssigkeit, die

in Benzol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Nach Verjagen des Lösungsmittels bleibt ein dickflüssiger Syrup zurück, der lange Zeit über Schwefelsäure stehen kann, ohne zu krystallisiren, der jedoch sogleich fest wird, wenn man ihn mit einem Glasstäbchen berührt. Man reinigt den Aether am besten durch Destillation; er destillirt völlig glatt bei 230—232°.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4C_2H_5NO_2$
C	60.10	60.43 pCt.
H	6.56	6.48 »

Der Aethyläther schmilzt bei 39° und siedet bei 230—232°; er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser.

3. Einwirkung von Brom auf α -Carbopyrrolsäuremethyläther.

Es schien uns von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob der Carbopyrrolsäuremethyläther ein dem Pyroschleimsäureäther ähnliches Verhalten gegen Halogene besitzt, d. h. ob er die Neigung hat, Additionsprodukte mit vier Atomen Brom zu liefern.

Unsere Versuche zeigen, dass die Carbopyrrolsäure mit Leichtigkeit drei Atome Wasserstoff gegen Brom austauscht, ohne Additionsprodukte zu geben. Löst man Carbopyrrolsäuremethyläther in heissem Wasser und lässt auf diese Lösung Brom in Dampfform einwirken, so erhält man sogleich eine weisse, flockige Fällung, die auf weiteres Einwirken von Brom mehr und mehr zunimmt, bis schliesslich der ganze Inhalt des Gefässes in einen Krystallbrei umgewandelt ist. Sobald das Brom nicht mehr absorbiert wird, filtrirt man, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus heissem Alkohol um. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_3NHCOOCH_3$
Br	66.17 —	66.30 pCt.
C	— 20.31	19.89 »
H	— 1.31	1.10 »

Die neue Verbindung ist also der Tribrom- α -carbopyrrolsäuremethyläther; derselbe schmilzt bei 209—210°, ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; nach dem Erkalten fällt er aus letzterem Lösungsmittel in Form von langen, feinen Nadeln heraus; er ist wenig löslich in Petroleumäther und Benzol, fast ganz unlöslich in Wasser, auch in siedendem.

Die Tribrom- α -carbopyrrolsäure erhält man durch Verseifen des Aethers mit Kalihydrat. Säuert man die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich lange, farblose Nadeln

aus, die durch Aether aufgenommen werden. Der Rückstand von der Aetherbehandlung wird aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5Br_3H_2NO_2$
Br	68.42	68.97 pCt.

Die Tribrom- α -carbopyrrolsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in langen um einen Punkt gruppirten Nadeln herausfällt. Die siedende, wässrige Lösung besitzt einen an Trichlor- α -carbopyrrolsäure oder Tetrachlorpyrrol erinnernden Geruch. Auf 140—150° erhitzt, zersetzt sich die Säure völlig ohne zu schmelzen.

4. Einwirkung von Acetylchlorid auf α -carbopyrrolsaures Silber.

Acetylchlorid reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf in viel Petroleumäther suspendirtes carbopyrrolsaures Silber (es wurden auf 10 g Salz circa 500 g Petroleumäther angewandt). Um die Reaction zu vervollständigen, erhitzt man bis zum Aufkochen im Wasserbade und filtrirt die noch heisse Lösung sogleich. Der Rückstand wird noch einige Male mit neuen Mengen Petroleumäther gekocht. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösungen bleiben grau gefärbte Schüppchen zurück; man reinigt dieselben durch abermaliges Lösen in heissem Petroleumäther, filtrirt von einem geringen, unlöslichen Rückstand und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Den neuen Körper erhält man so leicht rein in Gestalt von farblosen, bei 75° schmelzenden Schüppchen. Bei der Analyse wurden gefunden:

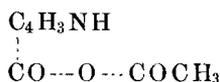
	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	54.81	54.90 pCt.
H	4.76	4.57 »

Beim Behandeln des in Petroleumäther unlöslichen Rückstandes, der hauptsächlich aus Chlorsilber besteht, mit Aethyläther kann man eine Substanz daraus ausziehen, die, mit Petroleumäther gekocht, noch eine geringe Menge des bei 75° schmelzenden Körpers giebt; der übrige Rest, genügend gereinigt, erweist sich leicht als Carbopyrrolsäure.

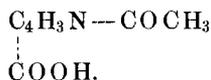
Der neue bei 75° schmelzende Körper von der Formel $C_7H_7NO_3$ wird leicht durch Wasser zersetzt. Beim Kochen mit letzterem löst er sich leicht und spaltet sich in Essigsäure und Carbopyrrolsäure; letztere kann mit Aether aus der erkalteten Lösung gewonnen und am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften leicht erkannt werden. Dieselbe Zersetzung hat auch in der Kälte statt, wenngleich langsamer. Wird der eben beschriebene Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt,

so zerfällt er in Essigsäure und Pyrocoll. Diesen Versuch führt man vortheilhafter aus, indem man den Körper in einem Strom von Kohlensäure erhitzt. Beim Schmelzen entwickelt sich Essigsäure und bei weiterem Fortsetzen des Erhitzens sublimirt die geschmolzene Masse unter Bildung von kleinen Blättchen, die alle Eigenschaften des Pyrocolls besitzen. Im Schiffchen, das die Substanz enthielt, hinterbleibt ein geringer kohligter Rückstand.

Aus den oben beschriebenen Reaktionen kann man zwei verschiedene Formeln für den in Rede stehenden Körper ableiten. Der neue Körper könnte ein gemischtes Anhydrid der α -Carbopyrrolsäure und der Essigsäure sein:



und dieses würde leicht sein Verhalten gegen Wasser erklären; oder auch eine Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure, entstanden durch molekulare Umlagerung:



Beide Formeln würden in gleicher Weise die Bildung des Pyrocolls erklären. — Wir glauben, dass die erstere Formel die wahrscheinlichste sei, um so mehr, da der weiter unten beschriebene Versuch und andere a. a. O.¹⁾ beweisen, dass der Imidwasserstoff sich nicht durch die Acetylgruppe substituiren lässt, wenn im Tetrolring des Pyrrols schon eine Acetyl- oder Carboxylgruppe enthalten ist. — Es bleibt noch zu beweisen, ob der oben beschriebene Körper identisch ist mit dem, der wahrscheinlich bei direkter Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Carbopyrrolsäure entsteht, und der beim Erhitzen sich spaltet in Essigsäure und Pyrocoll.²⁾

5. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Carbopyrrolsäuremethylether.

Da wir bisher noch nicht in der Lage waren, jenes intermediäre Produkt, das sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Carbopyrrolsäure bildet und das später in Essigsäure und Pyrocoll sich spaltet, zu untersuchen, so haben wir inzwischen versucht ein Acetylderivat des Methylethers zu erhalten, in der Hoffnung, dass

¹⁾ Ciamician und Dennstedt: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoesäureanhydrid auf Pyrrol. Diese Berichte XVII, 432.

²⁾ Ciamician und Silber, Synthese des Pyrocolls. Diese Ber. XVII, 103.

die entstehende Verbindung weniger unbeständig sei. Essigsäureanhydrid wirkt auf Carbopyrrolsäuremethyläther erst bei hoher Temperatur ein. Wir haben die geschlossenen Röhren, deren jede 4—6 g Carbopyrrolsäuremethyläther mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid enthielt, während 6 Stunden auf 250—260° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man wenig Druck; der Inhalt, der schwarz und zum Theil verkohlt ist, wird in Wasser geworfen mit Soda neutralisirt, mehrmals aufgekocht und filtrirt. Die Gesamtfiltrate werden mit Aether ausgezogen, und der bleibende Verdunstungsrückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten bilden sich lange, glänzende Nadeln, (30—40 pCt. auf den angewandten Aether berechnet) die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_9NO_3$
C	57.19	57.48 pCt.
H	5.52	5.38 »

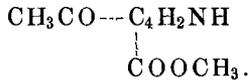
Der erhaltene Körper, der die Zusammensetzung einer Acetylverbindung des Carbopyrrolsäuremethyläthers hat, schmilzt bei 113°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie auch löslich in heissem Wasser, aus welchem Lösungsmittel er beim Abkühlen in langen, um einen Punkt gruppirten Nadeln herausfällt. Sein Verhalten ist jedoch nicht das einer wahren Acetylverbindung des Carbopyrrolsäuremethyläthers, denn er enthält noch ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom. Versetzt man nämlich eine warme wässrige Lösung des Körpers mit salpetersaurem Silber unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak, so erhält man eine weisse Fällung, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8NO_3Ag$
C	— 34.96	35.04 pCt.
H	— 3.13	2.92 »
Ag	39.66 —	39.42 »

Die Existenz einer Silberverbindung eines Acetylderivates des Carbopyrrolsäuremethyläthers beweist nach unserm Dafürhalten, dass der Imidwasserstoff der Carbopyrrolsäure noch frei und dass die Acetylgruppe in den Ring eingetreten ist. Wir nennen daher diesen Körper »Pseudoacetyl- α -Carbopyrrolsäuremethyläther«, in derselben Weise wie »Pseudoacetylpyrrol«¹⁾ jene Acetylverbindung des Pyrrols genannt wurde, die noch ein durch Silber ersetzbares

¹⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 2348.

Wasserstoffatom besitzt. Wir glauben, dass dem neuen Körper folgende Constitution zukomme:



Durch Verseifen der eben beschriebenen Methylverbindung gelangt man zur Pseudoacetyl- α -Carbopyrrolsäure. Man kocht den Aether einige Zeit mit überschüssiger Kalilauge in einem Kölbchen, säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, und zieht die neue Säure mit Aether aus. Das erhaltene Produkt wird sodann zu weiterer Reinigung aus siedendem Toluol umkrystallisirt. Beim Abkühlen bilden sich kleine glasglänzende Blättchen von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$
C	54.75	54.90 pCt.
H	4.85	4.58 »

Die Pseudoacetyl- α -Carbopyrrolsäure schmilzt bei 186° , ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, wenig löslich in siedendem Benzol und Toluol und unlöslich in Petroleumäther. Gelinde in einem Röhrchen erhitzt, schmilzt sie zunächst, sodann sublimirt sie. Rasch erhitzt zersetzt sie sich.

Eine wässrige Säurelösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung.

Das Silbersalz ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{Ag}$) ist ein weisses Pulver, das man beim Versetzen einer Ammoniaksalzlösung mit Silbernitrat erhält. Es ist wenig löslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{Ag}$
Ag	41.93	41.54 pCt.

Das Bleisalz erhält man in Form von glänzenden Nadeln beim Behandeln einer wässrigen Säurelösung mit essigsaurem Blei.

Das Kalksalz ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3$) $_2\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen einer wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grossen farblosen luftbeständigen Prismen, die ihr Krystallisationswasser völlig beim Liegen über Schwefelsäure verlieren.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$
H_2O	26.76	26.49	26.81 pCt.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ca}$
Ca	11.20	11.63 pCt.

Bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Lösung dieses Salzes erhält man leicht wohl ausgebildete Krystalle, die von Hrn. G. La Valle

krystallographisch bestimmt wurden. Derselbe theilte uns Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 1.55785 : unbestimm. : 1.

$\alpha = 78^{\circ} 56'$	$\xi = 107^{\circ} 59' 42''$
$\beta = 59^{\circ} 35'$	$\eta = 123^{\circ} 18' 32''$
$\gamma = 98^{\circ} 10'$	$\zeta = 73^{\circ} 36'$

Beobachtete Formen: (100), (001), (010), ($\bar{1}01$), ($\bar{5}04$).

Combinationen: (100)(001)(010)($\bar{1}01$)($\bar{5}04$), (100)(001)(010)($\bar{1}01$).

Winkel	Gemessen	Berechnet
001 : 010	78° 56'	*
001 : 100	59° 35'	*
100 : 010	98° 10'	*
001 : $\bar{1}01$	81° 25'	*
$\bar{1}01$: 010	72° 22'	72° 21' 54''
$\bar{1}00$: $\bar{5}04$	72° 10'	71° 27' 16''.

Spaltbarkeit undeutlich, obwohl einige Krystalle eine Bruchfläche auf der Zone (100 : 001) zeigen.

Der Habitus der Krystalle zeigt immer die Combination der drei Pinakoiden, einige sind mehr entwickelt nach der Richtung der y-Axe, andere nach der z-Axe. Die Fläche ($\bar{1}01$) ist in der Regel gut entwickelt, während die andere ($\bar{5}04$), die man seltener findet, nur schwach angedeutet ist.

Roma, Istituto chimico, März 1884.

286. W. Merz: Ueber Dimethylchinaldin.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr J. Berend machte in dem Hefte No. VI, S. 653 dieser Berichte eine vorläufige Mittheilung über eine Verbindung, welche durch Wechselwirkung von *o*-Xylidin, Aldehyd und Salzsäure entstanden ist und mithin zu der von Döbner und von Miller aufgefundenen Klasse von Verbindungen gehört, die mit dem Namen der Chinaldine belegt worden sind.

Ich habe nun diese Reaktion mit Zustimmung genannter Herren schon vor längerer Zeit auf die Xylidine ausgedehnt und leite von