

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	77.98	77.92 pCt.
H	11.81	11.69 »

Ebenso, wie das Eucalyptol in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Cyneol (vergl. Wallach l. c.) vollkommen übereinstimmt, gleicht es diesem und dem Cajeputol auch in seinen chemischen Reaktionen, so dass an seiner Identität mit diesen beiden, von Wallach <sup>1)</sup> als identisch erkannten Körpern kaum noch zu zweifeln ist. Es verhält sich gegen Natrium, Brom, Jod und Chlorwasserstoff ganz ebenso, wie dies vom Cajeputol bekannt ist und von Wallach und Brass für das Cyneol gefunden wurde. Die für das Cajeputöl charakteristische Brom- und Jodreaktion, am besten in der von Flückiger (Pharmac. Chemie S. 351) angegebenen Weise auszuführen, lässt sich ebenso schön mit dem Eucalyptusöl hervorrufen und wird auch bei anderen Oelen als Mittel benutzt werden können, einen Gehalt an Cajeputol zu constatiren.

Göttingen, den 20. December 1884.

#### 634. G. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung einiger organischer Säureanhydride auf das Pyrrol.

(Eingegangen am 23. December.)

Nachdem wir im verflossenen Jahre in einigen kurzen Mittheilungen <sup>2)</sup> eine vorläufige Beschreibung unserer Beobachtungen bei der Einwirkung von Essigsäure-, Benzoësäure- und Phtalsäureanhydrid auf Pyrrol gegeben haben, wollen wir nunmehr, nachdem diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, eine Zusammenfassung der hierauf bezüglichen Reaktionen und eine genauere Beschreibung der dargestellten neuen Verbindungen der Gesellschaft vorlegen.

Zur Erleichterung der Uebersicht möchten wir für die Derivate des Pyrrols, die im Folgenden des Näheren beschrieben werden sollen, folgende Nomenklatur vorschlagen und zwar

für den Rest  $\begin{array}{c} C_4H_3NH \\ | \\ CO-- \end{array}$  Pyrroyl,  
für die Gruppe » $C_4H_3NH$ « Pyrryl,  
für die Gruppe » $C_4H_2NH$ « Pyrrylen und  
für die Gruppe » $C_4H_3N$ « Pyrrolen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 225, 314.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2348; XVII, 432; XVII, 533.

I. Pseudoacetylpyrrol oder Pyrrylmethylketon  
(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NH).CO.CH<sub>3</sub>.

Wie wir früher gezeigt haben, erhält man bei der Behandlung des Pyrrols mit Essigsäureanhydrid zwei isomere Verbindungen, von denen die eine das Verhalten eines wahren Acetylpyrrols zeigt, während die andere noch ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom enthält. Zur Feststellung der Constitution dieses zweiten Körpers haben wir die folgenden Versuche ausgeführt, welche beweisen, dass ihm in der That die oben gegebene Formel zuertheilt werden muss.

Wir glaubten uns zunächst überzeugen zu müssen, ob das Pseudoacetylpyrrol das von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO geforderte Gas-Volumengewicht besitzt. Eine nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Metallbade bei ca. 320<sup>0</sup> ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab Zahlen, welche der angegebenen Formel entsprechen. Die Substanz geht ohne die geringste Zersetzung in den gasförmigen Zustand über.

0,0590 g Substanz verdrängen 13,4 ccm Luft, gemessen bei 25<sup>0</sup> und 761,2 mm Druck.

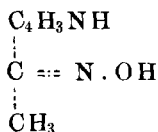
Gefunden	Berechnet
3,83	3,76

1. Pyrrylmethylacetoxim.

Um diese Verbindung zu erhalten, erwärmt man während einiger Stunden auf dem Wasserbade 4 g Pseudoacetylpyrrol mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 4 g Natriumcarbonat. Unter diesen Bedingungen bleibt die Flüssigkeit farblos, sie wird jedoch gelb, wenn man den Zusatz von Soda unterlässt und färbt sich nach und nach braun, wenn man schon anfangs einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Nach vollendeter Reaktion wird die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Der nahezu weisse Rückstand wird unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich kleine weisse Nadeln ab, welche nach wiederholter Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 145—146<sup>0</sup> zeigen, jedoch längere Zeit dem Lichte ausgesetzt eine graue Färbung annehmen.

Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

Nämlich:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_8N_2O$
	I.	II.	
C	57.73	—	58.06 pCt.
H	6.78	—	6.45 »
N	—	22.78	22.58 »

Kocht man das Pyrrylmethylacetoxim mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Pseudoacetylpyrrol und Hydroxylamin zurück.

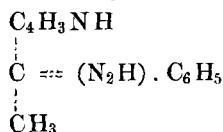
## 2. Einwirkung des Phenylhydrazins auf Pseudoacetylpyrrol.

Um mit grösserer Sicherheit die Ketonnatur des Pseudoacetyls nachzuweisen, haben wir uns auch der jüngst von E. Fischer<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Reaktion bedient.

Mischt man eine Lösung des Pseudoacetylpyrrols in siedendem Wasser mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat, so bildet sich beim Erkalten eine milchige Trübung, welche sich nach einiger Zeit in einen Niederschlag von weissen Nadelchen verwandelt. Die Lösung und der Niederschlag nehmen jedoch im Verlauf weniger Stunden eine schmutzigothe Färbung an.

4 g Pseudoacetylpyrrol wurden in wässriger Lösung mit 6 g (berechnet 4.7 g) salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g (berechnet 3.77 g) Natriumacetat behandelt. Der röthlich gefärbte Niederschlag wurde von der intensiv rothgefärbten Flüssigkeit abfiltrirt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; man erhält den Körper so in Gestalt eines weissen, bei 146—147° schmelzenden Pulvers, das sich nach kurzer Zeit schmutzig grün färbt.

Es ist beträchtlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. In siedendem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, beim Erkalten scheidet es sich aus dieser Lösung in Gestalt weisser Flocken ab, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung der Substanz einzutreten scheint. Eine Stickstoffbestimmung gab für die Formel



stimmende Zahlen.

0.1007 g Substanz entwickelten 19 ccm Stickstoff gemessen bei 25° unter 763 mm Druck.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 572.

In 100 Theilen

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3$
N	21.23	21.10 pCt.

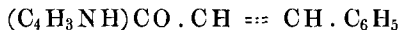
Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich die Verbindung wieder in Pseudoacetylpyrrol und Phenylhydrazin.

### 3. Einwirkung von Benzaldehyd auf Pseudoacetylpyrrol. (Pyrrylcinnamylketon.)

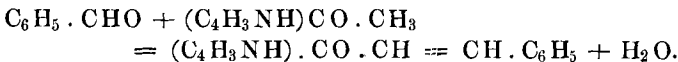
Das Pseudoacetylpyrrol giebt wie Aceton und Acetophenon leicht ein Condensationsprodukt mit dem Benzaldehyd <sup>1)</sup>.

Man lässt in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparat circa eine Viertelstunde gleiche Theile Pseudoacetylpyrrol und Benzaldehyd mit einer verdünnten Kalilösung kochen. Nach dieser Zeit verschwindet der Aldehyd und der Inhalt des Reaktionsgefäßes wird von einer ziemlich dichten, öligen Flüssigkeit gebildet, welche auf der alkalischen Lösung schwimmt. Beim Erkalten erstarrt das Oel zu einer krystallinischen gelbgefärbten Masse, welche abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Die in Wasser vollständig unlösliche, in siedendem Alkohol nur wenig lösliche Substanz wird aus letzterem bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhält sie so in gelb gefärbten bei 141—142° schmelzenden Nadeln.

Bei der Analyse erhielten wir Zahlen, welche der Formel eines Pseudocinnamylpyrrols



entsprechen. Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:



Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{11}NO$
C	79.26	79.19 pCt.
H	5.79	5.58 »

Silberverbindung  $[(C_4H_3NAg) \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5]$ .

Um diese Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, ist es nöthig, sich eines kleinen Kunstgriffes zu bedienen; behandelt man eine alkoholische Lösung des Pseudocinnamylpyrrols mit einer alkoholischen Silbernitratlösung und fügt einige Tropfen alkoholischen Ammoniak hinzu, so erhält man keinen Niederschlag. Giesst man die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> S. L. Claisen und A. C. Ponder, Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

in Wasser, so bildet sich ein Niederschlag von gelben Nadeln, welcher neben der Silberverbindung stets unangegriffene Substanz enthält.

1 g Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit 0.86 g Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, behandelt; die gelbe Flüssigkeit, welche einige schwarze Flocken suspendirt enthielt, wurde durch Filtriren von diesen befreit und hierauf in Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wurde hierauf wiederholt mit Aether behandelt, um ihn von unangegriffenem Pseudocinnamylpyrrol zu befreien.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}ONAg$
Ag	35.35	35.53 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Ammoniak.

In der Absicht, ein Additionsprodukt zu erhalten, haben wir Brom auf Pseudocinnamylpyrrol einwirken lassen; es scheint jedoch, als ob sich hierbei nur Mono- und Bibrompseudocinnamylpyrrol bilde.

Mischt man eine Lösung des Pseudocinnamylpyrrols (5 g) mit einer Lösung von Brom (4.06 g), beide in Eisessig, so wird das letztere vollständig absorhirt, wengleich die Lösung eine gelbe Färbung beibehält.

Giesst man die erhaltene Lösung in Wasser, so bildet sich unter Bromwasserstoffentwicklung ein schmutzig weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach einer langen Reihe von fraktionirten Krystallisationen konnten zwei Substanzen, die eine weniger löslich, bei  $225^{\circ}$  schmelzend, die andere leichter löslich, bei  $175$ — $177^{\circ}$  schmelzend, getrennt werden. Obgleich die Schmelzpunkte constant blieben, hatten wir es doch nicht mit reinen Substanzen zu thun, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Fraktion vom Schmp. $225^{\circ}$	$C_{13}H_9Br_2NO$ , Bibrompseudocinnamylpyrrol	$C_{13}H_{11}Br_2NO$ , Bromid des Pseudocinnamylpyrrols	$C_{13}H_{10}BrNO$ , Monobrompseudocinnamylpyrrol	Fraktion vom Schmp. $175$ — $177^{\circ}$
C	45.72	43.94	43.70	56.52	— pCt.
H	2.99	2.53	3.08	3.62	— »
Br	43.51	45.07	44.82	28.98	30.68 »

Nach diesen Analysen kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich bei der Einwirkung von einem Molekül Brom auf Pseudocinnamylpyrrol ein Gemisch von Monobrom- und Bibrompseudocinnamylpyrrol bilde, während ein Theil der Substanz unangegriffen zurückbleibt. Dieses Verhalten findet wohl seine Erklärung in der ausgesprochenen Tendenz des Pyrrols, seine vier vertretbaren Wasserstoffatome mit den Halogenen auszutauschen.

Wir hielten die erwähnten Verbindungen von nicht so grossem Interesse, um ihrem Studium beträchtlichere Mengen von Material zu opfern, um so weniger, als wir ähnliche Erfahrungen bei der Bromirung des Pseudoacetylpyrrols gemacht haben <sup>1)</sup>.

## II. Pyrroylcarbon- oder Pyrrylglyoxyl- oder Pyrrolcarbo- ketonsäure, $(C_4H_3NH) \cdot CO \cdot COOH$ .

Die bisher beschriebenen Versuche geben uns die Berechtigung, für das Pseudoacetylpyrrol die Formel  $(C_4H_3NH) \cdot CO \cdot CH_3$  mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, aus dieser folgt alsdann für die durch Oxydation erhaltene Säure <sup>2)</sup> die oben gegebene Constitution.

Wir haben versucht, durch weitere Oxydation mit Chamäleonlösung die Pyrroylcarbonsäure in eine Carbopyrrolsäure zu verwandeln. Es scheint jedoch die vollständige Verbrennung der Substanz, wie sehr man auch auf langsame und gemässigte Oxydation bedacht sein mag, unvermeidlich zu sein.

Den Methyläther,  $[(C_4H_3NH) \cdot CO \cdot COOCH_3]$ , erhält man leicht, wenn man das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl bei  $100^{\circ}$  behandelt. Zur Darstellung des Silbersalzes empfiehlt es sich, die wässrige Lösung der Säure nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, ehe man sie mit Silbernitrat behandelt.

7 g vollständig trockenen Silbersalzes wurden im geschlossenen Rohr mit überschüssigem Jodmethyl während einer Stunde auf  $100^{\circ}$  erwärmt. Der Inhalt des Rohres, bestehend aus einer schmutzig grünen Masse, wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade mit Aether erschöpft. Die ätherische, intensiv roth gefärbte Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Oel, welches nach einiger Zeit zu einer gelb gefärbten krystallinischen Masse erstarrt, besitzt einen Geruch, der ausserordentlich an den Methyläther der Carbopyrrolsäure erinnert. Zur Reinigung krystallisirt man den Aether aus siedendem Benzol, in welchem er leicht löslich ist, um. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man so farblose oder leicht gelb gefärbte Täfelchen, welche bei  $70-72^{\circ}$  zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welcher unter merklicher Zersetzung bei  $285^{\circ}$  siedet. Aus 14 g Silbersalz erhielten wir 7 g Aether.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	54.82	54.90 pCt.
H	4.81	4.57 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2350.

Der Methyläther der Pyrrolylcarbonsäure ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroleumäther. Seine wässrige Lösung, mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt. Mit Salzsäure giebt der Aether dieselbe Reaktion wie die freie Säure.

Bei langsamer Verdunstung seiner Lösung in Benzol erhält man den Aether leicht in wohl ausgebildeten Krystallen, welche in krystallographischer Hinsicht von Herrn Guiseppa la Valle studirt wurden, dem wir darüber die folgenden Angaben verdanken.

»Es wurden 6 Krystalle mit folgendem Resultate gemessen:

Krystallsystem: monoklin:

$$\eta = + X : + Z = 92^{\circ} 15' 10'',$$

$$a : b : c = 1.16058 : 1 : 1.47454.$$

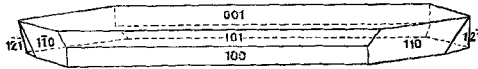
Beobachtete Formen:

$$\begin{array}{cccccc} (100) & (101) & (001) & (110) & (12\bar{1}) \\ \infty P \infty, & + P \infty, & 0P, & \infty P, & - 2P 2. \end{array}$$

Beobachtete Combinationen:

$$(100), (101), (001), (110), (\bar{1}10),$$

und dieselben mit der Fläche:  $12\bar{1}$ .



Winkel	Gemessen		Berechnet
	im Mittel	Grenzwinkel	
100 : 101	37° 20' 20"	37° 4' — 37° 32'	*
101 : 001	50° 24' 30"	50° 15' — 50° 31'	*
101 : 110	58° 43' 15"	58° 34' — 58° 54'	*
100 : 110	49° 12' 54"	49° 7' — 49° 20'	49° 13' 43"
110 : 001	88° 40' —	88° 22' — 88° 57'	88° 31' 44"
$12\bar{1} : 110$	24° 56' —	— —	24° 52' 50"
$12\bar{1} : 100$	68° 38' —	— —	68° 24' 40"
$12\bar{1} : 00\bar{1}$	73° 30' —	— —	73° 30' 22"
$12\bar{1} : \bar{1}10$	64° 37' —	— —	64° 44' 46"

Auf der Fläche (001) wird ein hyperbolisches Interferenzbild beobachtet, hieraus folgt (010) Ebene der optischen Axen und geneigte Dispersion, Wegen unzureichenden Materials konnten andere optische Bestimmungen nicht ausgeführt werden.

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Fläche (100).

Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig mit hervorragender Entwicklung der Fläche (001); die Fläche (121) wurde nur an zwei

Krystallen beobachtet und konnte nur an einem der goniometrischen Messung unterworfen werden«.

### III. Pseudoacetylmethylpyrrol, $(C_4H_3NCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ .

#### 1. Darstellung des Methylpyrrols, $(C_4H_4N \cdot CH_3)$ .

Das Methylpyrrol ist bisher nur aus dem schleimsauren Methylamin erhalten worden.<sup>1)</sup> Wir haben es aus der Kaliumverbindung des Pyrrols und Jodmethyls dargestellt.

Bei gewöhnlichem Druck wirkt Jodmethyl nur unbedeutend auf Pyrrrolkalium ein; schliesst man jedoch die beiden Substanzen in ein Rohr ein, so tritt nach einiger Zeit Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. 100 g Pyrrrolkalium in gleichen Theilen auf vier Röhren vertheilt, wurden in jedem Rohr mit 35 g Jodmethyl versetzt. Wenige Minuten nachdem die Röhren geschlossen waren, begann die Reaktion unter heftigem Sieden der Flüssigkeit. Nachdem die freiwillige Reaktion vorüber war, wurden die Röhren noch einige Stunden im Wasserbade auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt bestehend aus einer halbfesten gelbbraunen Masse wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Gleichzeitig mit dem überschüssigen Jodmethyl geht der neue Körper über, ihr Gemisch bildet ein Oel schwerer als Wasser. Im Destillationsgefäss bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge harziger Materie zurück.<sup>2)</sup> Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, mit Chlorkalium getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem der Aether und das Jodmethyl abgesotten ist, geht die Flüssigkeit zwischen 100 und 125° über. Nach mehrmals wiederholter Destillation siedet der grössere Theil des Produktes (17 g) zwischen 115—117°. Die Fraktionen, welche oberhalb 120° übergehen, werden von Kalium angegriffen. Destillirt man die Fraktion 115—117° von Neuem, so erhält man endlich den constanten Siedepunkt 114—115° (Quecksilberfaden im Dampf) bei einem Druck von 747.5 mm. Wir halten 114—115° für den Siedepunkt des Methylpyrrols; Bell fand für sein Produkt 112—113°.

Die so erhaltene Flüssigkeit hat einen besonderen vom Pyrrrol wohl unterschiedenen, wengleich ihm ähnlichen Geruch.

Das Methylpyrrol verändert sich leicht am Licht und an der Luft. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_7N$
C	74.05	74.07 pCt.
H	8.77	8.64 »

<sup>1)</sup> Ch. Bell, diese Berichte X, 1866.

<sup>2)</sup> Wir halten es für zweckmässiger das nachherige Erwärmen der Röhre im Wasserbade zu unterlassen, da nach Beendigung der freiwilligen Reaktion eine Verharzung zu bemerken ist.



## 2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylpyrrol.

Lässt man Jodmethyl auf die Silberverbindung des Pseudoacetylpyrrols einwirken, so erhält man nicht ein methylirtes Produkt, sondern es bildet sich Pseudoacetylpyrrol zurück.

Wir haben den Versuch, die Acetylgruppe direkt in das Methylpyrrol einzuführen, angestellt, um zu constatiren, ob die Gegenwart des freien Imidwasserstoffs einen Einfluss auf den Gang der Reaktion habe. Die Operation wird in gleicher Weise ausgeführt, wie wir sie bereits bei der Darstellung des Pseudoacetylpyrrols beschrieben haben. Man erhält 10 g Methylpyrrol mit 70 g Essigsäureanhydrid und 12 g frisch geschmolzenes Natriumacetat im Oelbade während 10—12 Stunden im Sieden. Man destillirt auf dem Wasserbade im Vacuum, um das überschüssige Essigsäureanhydrid und das unangegriffene Methylpyrrol zu entfernen; es ist jedoch unvermeidlich, dass nicht auch ein Theil des neu gebildeten Körpers mit dem Essigsäureanhydrid sogleich übergeht.

Der mit Wasser versetzte Rückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es gehen nur geringe Mengen eines Oeles über, welches schwerer als Wasser ist, der grösste Theil des Produktes bleibt zurück. Destillat und Rückstand wurden mit Aether ausgezogen und da die beiden Extrakte denselben Körper enthielten, wurden sie vereinigt. Die Flüssigkeit siedet fast vollständig zwischen 195 und 205° und zeigt nach wiederholter Destillation de constanten Siedepunkt 200—202°.

Die Analysen gaben folgende Werthe:

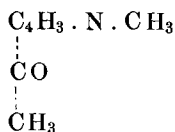
	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO
C	68.02	68.29 pCt.
H	7.37	7.32 »

Der Geruch der neuen Verbindung erinnert sehr an denjenigen der Dämpfe des Pseudoacetylpyrrols. Sie ist wenig löslich in Wasser, mit Silbernitratlösung behandelt verändert sie sich nicht, fügt man einige Tropfen Ammoniak hinzu und erwärmt, so erhält man einen Silberspiegel. Sie ist wenig veränderlich an der Luft und dem Licht, ihr Dampf röthet jedoch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. Mit Kalilösung gekocht erleidet sie keine Veränderung.

Die beschriebene Substanz hat also Zusammensetzung und Verhalten eines

»Pseudoacetylmethylpyrrols«

dessen Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt wird:



Dieser Versuch beweist also, dass man die Acetylgruppe in das Pyrrol einführen kann, auch wenn der Imidwasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, und dass sich also das Pseudoacetylpyrrol direkt bilden kann, ohne dass es nothwendig wäre anzunehmen, dass das Acetyl zunächst den Imidwasserstoff ersetze und dann durch molekulare Umlagerung die Stelle eines der vier Wasserstoffatome, welche mit Kohlenstoff verbunden sind, einnehme.

#### IV. Dipseudoacetylpyrrol oder Pyrrylendimethylketon, (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NH)(CO . CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Behandelt man im geschlossenen Rohr das Pseudoacetylpyrrol bei erhöhter Temperatur, so gelingt es leicht eine zweite Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms einzuführen, während der Imidwasserstoff unangegriffen bleibt.

Die Verbindung, für welche wir die oben angeführten Namen vorschlagen, erhält man auf folgende Weise:

Man erwärmt während einiger Stunden 3 g Pseudoacetylpyrrol mit 10—15 g Essigsäureanhydrid auf 230—250° im geschlossenen Rohr. Bleibt die Temperatur unterhalb 230°, so erhält man nur Spuren des neuen Körpers. Wendet man an Stelle eines starken Ueberschusses nur die berechnete Menge Essigsäureanhydrid (5 g) an, so bildet sich Harz in erheblicher Quantität. Der Röhreninhalt, der aus einer schwarzen, theilweise verkohlten Masse besteht, wird mit siedendem Wasser erschöpft und die erhaltene filtrirte Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt. Man zieht mit Aether aus und krystallisirt den Rückstand des Auszuges, welcher aus kleinen, gelben Plättchen besteht, mehrere Male aus siedendem Wasser um, unter Zusatz von Thierkohle. Beim Erkalten erhält man sehr schöne, fast farblose Nadeln, welche bei 161—162° schmelzen. Trotzdem ist die Substanz noch immer unrein. Um sie im Zustand vollkommener Reinheit zu erhalten, ist es nöthig, sie zu sublimiren und von Neuem aus siedendem Wasser umzukrystallisiren. Man erhält so vollständig weisse Nadelchen, welche indess denselben Schmelzpunkt 161—162° zeigen. Aus 9 g Pseudoacetylpyrrol erhält man 3 g der neuen Verbindung.

Bei der Destillation der schwarzen Materie, welche beim Ausziehen mit heissem Wasser zurückbleibt, erhält man noch geringe Mengen desselben Körpers.

Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>
C	63.18	63.58 pCt.
H	6.01	5.96 »

Das Dipseudoacetylpyrrol löst sich in siedender Kalilauge, beim Erkalten scheidet sich eine krystallisirte Verbindung in weissen Nadeln ab, welche zwar in Wasser, aber nicht in Aether löslich sind. Wenn man die alkalische Lösung concentrirt, so scheidet sich die Verbindung auch aus der siedenden Flüssigkeit aus. Diese Materie ist offenbar die Kaliumverbindung des Dipseudoacetylpyrrols. Behandelt man die wässrige Lösung mit einer Säure, so erhält man, wenn erstere sehr concentrirt war, einen Niederschlag in weissen Blättchen von zurückgebildetem Dipseudoacetylpyrrol; war die Lösung verdünnt, so muss sie mit Aether ausgezogen werden. Schon ein starker Ueberschuss von Wasser scheint im Stande zu sein, die Kaliumverbindung zu zerlegen, wenigstens kann aus einer stark mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung des Dipseudoacetylpyrrols dieses theilweise mit Aether der Lösung entzogen werden, was aus einer stark concentrirten Lösung nicht gelingt.

Silberverbindung  $[C_4H_2NAg(CO \cdot CH_3)_2]$ . Behandelt man die wässrige Lösung des Dipseudoacetylpyrrols mit einer Lösung der berechneten Menge Silbernitrat, so findet keine Einwirkung statt; man erhält jedoch sofort einen weissen Niederschlag, wenn man einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Die so erhaltene Silberverbindung stellt ein weisses Pulver dar, welches selbst in siedendem Wasser unlöslich, aber löslich in überschüssigem Ammoniak ist. Kocht man es längere Zeit mit Wasser, so schwärzt es sich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_8H_8NO_2Ag$
Ag	41.90	41.76	41.86 pCt.

In derselben Weise wie das Pseudoacetylpyrrol mit einem Molekül Benzaldehyd ein Condensationsprodukt liefert, ebenso reagirt das Dipseudoacetylpyrrol auf zwei Moleküle Aldehyd, indem es sich in

Dipseudocinnamylpyrrol,  $(C_4H_2NH)(CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5)_2$ , verwandelt.

Erwärmt man 3 g Pseudoacetylpyrrol mit 4.3 g (berechnet 4.21) Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so erhält man im Anfang ein citronengelb gefärbtes Oel, welches nach einigen Minuten des Kochens zu einer gleichgefärbten Krystallmasse erstarrt. Man filtrirt und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat nicht alkalisch reagirt.

Die so erhaltene Materie wurde pulverisirt und mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol gekocht. Wir erhielten auf diese Weise zwei Fraktionen, welche jedoch nach einigen Krystallisationen aus Eisessig denselben Schmelzpunkt  $238-240^0$  zeigten. Die Substanz scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in Gestalt kleiner, abgeplatteter Nadeln oder leichter Plättchen von hellgelber Farbe ab.

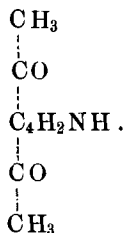
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$
C	81.11	80.73 pCt.
H	5.40	5.20 »

Die neue Verbindung ist wenig löslich selbst in siedendem Alkohol, leichter löslich in Eisessig; sie löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Färbung; giesst man diese Lösung in Wasser, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, findet Zersetzung unter Entwicklung von Benzaldehyddämpfen statt.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen Versuchen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Constitution des Dipseudoacetylpyrrols durch folgende Formel ausgedrückt werde:



Das Studium dieser Verbindung soll fortgesetzt werden.

#### V. Pseudobenzoylpyrrol oder Pyrrolphenylketon, ( $C_4H_3NH$ ).CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Darstellung des Pseudobenzoylpyrrols bietet grössere Schwierigkeiten als diejenige des Pseudoacetylpyrrols, da sich bei der Reaktion stets erhebliche Mengen einer harzigen Materie bilden.

Der Weg, welchen wir nach einer Reihe vorläufiger Versuche eingeschlagen haben, ist der folgende:

Man erwärmt in mit Rückflusskühler versehenem Apparat während ca. 8 Stunden im Oelbade auf 200—240° ein Gemisch von 10 g Pyrrol, 35 g Benzoësäureanhydrid und 10 g trockenes benzoësaures Natron. Bleibt die Temperatur unterhalb 200°, so restirt ein grosser Theil des Pyrrols unangegriffen, steigt dieselbe zu hoch, so vermehrt sich die Verharzung in erheblicher Weise.

Das Benzoësäureanhydrid löst sich im Pyrrol unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, beim Erhitzen wird die Masse immer dichter und dunkler von Farbe. Bei beendigter Operation wird der Inhalt des Ballons nahezu fest und fast schwarz gefärbt. Man behandelt die Masse mit siedendem Wasser und neutralisirt die gebildete Benzoësäure mit Natriumcarbonat. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so gehen geringe Mengen eines Oeles über, welches schwerer als Wasser ist

und einen Geruch nach Bittermandeln besitzt; im Gefäss bleibt eine schwarze, dichte, geschmolzene Masse suspendirt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Wenn das Destillat beim Erkalten kleine Krystallnadeln abzusetzen beginnt, wird die Operation unterbrochen.

Die im Destillationsballon zurückgebliebene Masse wird heiss filtrirt und mehrmals noch mit siedendem Wasser ausgezogen, da sie beträchtliche Mengen der neuen Verbindung hartnäckig zurückhält.

Die ziemlich gelb gefärbten Filtrate trüben sich beim Abkühlen und setzen nach einigen Stunden dunkelgelb gefärbte Nadeln ab. Man filtrirt und zieht die Mutterlaugen noch mit Aether aus.

Das so erhaltene Rohprodukt (aus 10 g Pyrrol 4.8 g) wird durch mehrmaliges Krystallisiren aus siedendem, etwas verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Man erhielt auf diese Weise kleine weisse Nadelchen oder Blättchen, welche constant bei 77—78° schmelzen. Analysen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_9NO$
C	76.70	77.01	77.19 pCt.
H	5.49	5.50	5.26 »

Die zur Analyse II verwandte Substanz war noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Pseudobenzoylpyrrol ist wenig löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Siedende Kalilauge greift es weder merklich an, noch löst sie es erheblich.

Behandelt man eine Lösung des Pseudobenzoylpyrrols in verdünntem Alkohol mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak, so erhält man einen schmutzigweissen Niederschlag, welcher sich nur sehr schwer und unter Schwärzung in siedendem Wasser löst.

Silberverbindung  $[(C_4H_3NO_3) \cdot CO \cdot C_6H_5]$ . Es ist nicht leicht, diese Verbindung im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. Die folgende Bereitungsweise scheint uns die beste.

Man behandelt 1 g Pseudobenzoylpyrrol in Alkohol gelöst mit der berechneten Menge (1.1 g) von Silbernitrat in wässriger Lösung und fügt den gemischten Flüssigkeiten einige Tropfen Ammoniak hinzu. Die filtrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Nach einiger Zeit scheidet sich die Silberverbindung immerhin gelblich gefärbt, gemeinsam mit Krystallen unangegriffenen Pseudobenzoylpyrrols ab. Man filtrirt und wäscht wiederholt mit Alkohol, um das Pseudobenzoylpyrrol zu entfernen.

Die so erhaltene Silberverbindung ist leicht zersetzlich und bräunt sich mit grosser Leichtigkeit.

## Analyse:

	Gefunden
Ag	38.24

Ber. für $C_{11}H_8NO$ Ag
38.85 pCt.

Das oben erwähnte Oel, welches bei der Bereitung des Pseudo-benzoylpyrrols mit den Wasserdämpfen übergeht, und welches nach Analogie mit der Darstellung des Pseudoacetylpyrrols das wahre Benzoylpyrrol enthalten sollte, wurde dem Wasser mit Aether entzogen, getrocknet und destillirt. Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt jedoch keinen constanten Siedepunkt, sondern das Thermometer steigt von 130 bis über 200°; überdies bildet es sich nur in geringfügiger Quantität.

Wir gaben daher die Absicht, diesen Körper weiteren Untersuchungen zu unterwerfen, auf, um nicht grössere Mengen Material zu verschwenden und haben geglaubt, die Darstellung des wahren Benzoylpyrrols durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrrolkalium versuchen zu sollen. Aber auch dieser Versuch verlief wenig glücklich; das erhaltene Produkt besass ebenso wenig einen constanten Siedepunkt und es scheint sich überdies aus dem Pyrrolkalium grösstentheils Pyrrol zurückzubilden.

## VI. Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das Pyrrol.

Erwärmt man Pyrrol mit der nöthigen Menge Phtalsäureanhydrid auf 180—200° im Oelbade, so verflüssigt sich die Masse unter Dunkelfärbung und Abscheidung von Wasser. Das Reaktionsprodukt wird immer zähflüssiger und verwandelt sich in eine harzige Materie. Diese Methode ist also wenig empfehlenswerth. So sehr wir uns auch bemüht haben, durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Resultate zu erlangen, ist es auf diese Weise doch nur gelungen, ganz winzige Mengen krystallisirter Substanz zu gewinnen.

Wir haben daher einen anderen Weg eingeschlagen, welcher uns ziemlich befriedigende Resultate gab, wenn auch hier die Harzbildung nicht vollständig zu vermeiden war.

Man erwärmt 5 g Pyrrol mit 11 g Phtalsäureanhydrid und mit einer Menge Eisessig, dessen Volumen ungefähr das Dreifache des angewandten Pyrrols beträgt, im geschlossenen Rohr während 5 Stunden auf 180—190°.

Nach dem Erwärmen wird der Inhalt von einer halbfesten schwarzen Masse gebildet, welche wiederholt mit Alkohol ausgekocht wird. Man erhält eine braunrothe Lösung, während eine halbverkohlte schwarze Masse zurückbleibt. Nach theilweisem Abscheiden des Alkohols erhält man beim Erkalten eine rothbraune krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in

welchem sie nicht übermässig löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Man erhält so sehr feine, seidenglänzende Nadeln, von sattgelber Farbe, die weitaus bei 240—241<sup>o</sup> schmelzen. Aus 15 g Pyrrol erhielten wir 5 g reiner Substanz. Die ersten Mutterlauge zeigen saure Reaktion und enthalten nichts anderes, als aus dem Anhydrid gebildete Phtalsäure.

Analysen:

	Gefunden		Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	73.24	—	73.10 pCt.
H	3.70	—	3.55 »
N	—	7.09	7.11 »

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Essigsäure und Aether. Sie ist flüchtig und sublimirt in langen gelben Nadeln. Sie scheint kein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom mehr zu enthalten; wenigstens gelang es uns auf keine Weise eine Silberverbindung darzustellen.

Das neue Produkt zeigt das Verhalten eines Anhydrides; es löst sich nicht in kalter Kalilauge, wird es aber mit verdünnter Kalilösung gekocht, so erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse Blättchen abscheidet, die wahrscheinlich das Kalisalz der neuen Säure darstellen. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine Lösung, der sich durch Aether nichts entziehen lässt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit und beim Ausschütteln mit Aether erhält man eine neue Verbindung in Form einer weissen krystallinischen Masse, welche aus mit dem gleichem Volumen Wasser verdünnten Alkohol umkrystallisirt den Körper in reinem Zustande gewinnen lässt. Er schmilzt unter Zersetzung zwischen 174 und 184<sup>o</sup>.

Die Analysen führten zur Zusammensetzung »C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>«.

	Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
C	67.11	66.97 pCt.
H	4.38	4.18 pCt.

Die neue Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser und unlöslich selbst in siedendem Benzol und Toluol. Sie geht mit grosser Leichtigkeit in ihr Anhydrid über. Beim Erwärmen in einem Röhrchen schmilzt sie unter Wasserabgabe zu einer braunen Flüssigkeit, während ein Theil der Substanz an die Wände des Rohrs in Form langer gelber Nadeln sublimirt. Krystallisirt man den ganzen Inhalt aus siedendem Alkohol um, so erhält man die charakteristischen gelben Nadelchen des Anhydrids vom Schmelzp. 240—241. Verdampft man die Lösung der Säure auf dem Wasserbade, so wandelt sie sich besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak und

wenn man Sorge trägt das verdampfende Wasser zu erneuen, nach und nach vollständig in das Anhydrid.

Silbersalz ( $C_{12}H_8NO_3Ag$ ). Behandelt man die Lösung der Säure mit Silbernitrat, so erfolgt keine sichtbare Reaktion, fügt man jedoch ein wenig Ammoniak hinzu, so erhält man sofort einen weissen Niederschlag des Silbersalzes. Eine heiss gesättigte Lösung der Säure in verdünntem Alkohol wurde mit der nöthigen Menge Silbernitrat, in Wasser gelöst, versetzt. Man filtrirte die Lösung, um sie von Spuren einer Materie zu befreien, die sich durch Reduktion gebildet hatte, und fügte so lange Ammoniak hinzu, als es noch eine Vermehrung des Niederschlages bewirkte. Das so erhaltene Silbersalz war ein weisses krystallinisches schweres Pulver, welches bei der Analyse folgendes Resultat gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8NO_3Ag$
Ag	33.60	33.54 pCt.

Der Methyläther ( $C_{12}H_8NO_3 \cdot CH_3$ ) kann erhalten werden, wenn man die Lösung der Säure in Methylalkohol mit gasförmiger Salzsäure sättigt oder wenn man das Silbersalz derselben mit Jodmethyl behandelt. Die zweite Methode ist vorzuziehen, da bei der ersten beträchtliche Verharzung eintritt. Man erwärmt das Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf dem Wasserbade. Der Rohrinhalt wird von einer halb-festen gelbbraunen Masse gebildet. Man verjagt das Jodmethyl auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen kurze gelbgefärbte Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in welchem sie leicht löslich sind, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; sie schmelzen dann bei  $104-105^\circ$ .

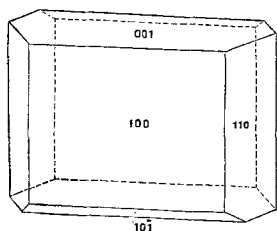
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_3$
C	68.22	68.12 pCt.
H	4.94	4.80 »

Der neue Aether ist leicht löslich in Alkohol und in Benzol und fast unlöslich in Wasser; er verwandelt sich, wie die freie Säure, mit grosser Leichtigkeit in das Anhydrid. Verdampft man seine Lösung in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade oder kocht man ihn einige Zeit mit Wasser, so sieht man sich die charakteristischen Nadeln des Anhydrids bilden. Diese Umwandlung geschieht ausserordentlich leicht bei Gegenwart von Ammoniak.

Bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung des Aethers in Benzol erhielten wir ihn in wohl ausgebildeten Krystallen, welche von Hrn. Giuseppe La Valle der krystallographischen Untersuchung unterworfen wurden. Wir verdanken ihm folgende Daten:





»Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.40305 : 1 : 1.01756,$$

$$\eta = +X : +Z = 107^{\circ} 14' 2''.$$

Formen und beobachtete Combinationen:

(100)	(001)	( $\bar{1}01$ )	110)
$\infty P \infty$ ,	0P,	$P \infty$ ,	$\infty P$ .

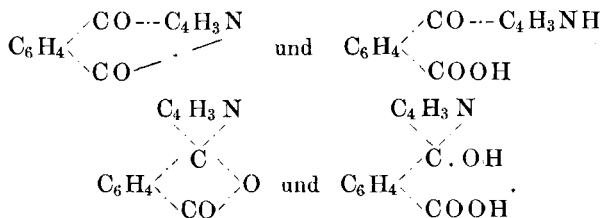
Winkel	Gemessen	n	Berechnet
001 : 100	72° 47' 40"	3	72° 45' 58"
110 : $\bar{1}10$	73° 28' 36"	5	73° 27' 48"
001 : $\bar{1}01$	41° 34' —	2	41° 25' 15"
110 : 001	79° 54' —	2	79° 47' 37"
$\bar{1}01$ : $\bar{1}10$	76° 7' —	2	75° 48' 57"

Vollkommene Spaltbarkeit parallel (001).

Auf der Spaltfläche beobachtet man ein hyperbolisches Interferenzbild mit sehr deutlichen Ringen, woraus geschlossen werden konnte, dass die Ebene der optischen Axen (010) mit geneigter Dispersion ist. Eine Auslösungsrichtung bildet in der Symmetrieebene einen Winkel von ca. 16° von der Axe a zur Axe c, doch konnte wegen der Kleinheit der Krystalle und ihres tafelförmigen Habitus keine Platte normal zur spitzen Bisectrix erhalten werden.

Die Kryställchen sind ungefärbt und sehr glänzend, die Flächen reflektieren mehrere Bilder; die Fläche (100) ist stets stärker entwickelt, während ( $\bar{1}01$ ) sehr schmal und von gebogenen Seitenflächen begleitet ist, welche den Winkel zwischen ( $\bar{1}01$ ) (001) (100) ( $\bar{1}10$ ) verwischen, es konnten jedoch diese Flächen weder goniometrisch noch mit Hilfe der Zonen bestimmt werden.«

Zieht man die Thatsachen in Betracht, die wir in Vorstehendem gegeben haben und nimmt man an, dass das oben beschriebene Anhydrid nicht mehr die Imidgruppe »NH« enthalte, was wir zwar für wahrscheinlich, aber nicht als absolut bewiesen ansehen, so könnte man dem Anhydrid  $C_{12}H_7NO_2$  und der von ihm derivirenden Säure die folgenden Formeln zuerkennen:



Im ersten Fall würde es sich um eine Pyrrolybenzoësäure und ihr Anhydrid, im zweiten um ein Pyrrolenphtalid und die davon derivirende Säure handeln.

Die beiden letzten Formeln, welche uns die wahrscheinlichsten scheinen auch wegen des Verhaltens der Säure, welches an dasjenige der vom Phtalid abstammenden Oxymethylbenzoësäure erinnert, werden auch durch den Versuch bestätigt.

Nach den bekannten Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern<sup>1)</sup> sind die Lactone unfähig, mit Hydroxylamin zu reagiren; so kann z. B. im Phtalid der Sauerstoff der Carbonylgruppe nicht durch den Hydroxylaminrest N.OH ersetzt werden. Also nur im Falle, dass die Constitution unseres Anhydrids durch die erste der gegebenen Formeln ausgedrückt würde, dürfte zwischen ihm und dem Hydroxylamin Reaction eintreten.

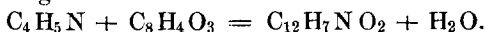
Wir haben Hydroxylamin unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Anhydrid und der Säure in Reaction bringen wollen, aber stets mit negativem Erfolg.

Wir haben die Säure in der Kälte und in der Wärme mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und in beiden Fällen die Säure unangegriffen zurückgehalten. Wir haben dann das Anhydrid in alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin gekocht und es endlich mit letzterem Körper während 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170—180° erhitzt, ohne eine Einwirkung im erwarteten Sinne zu beobachten.

Wir schliessen daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit, dass das bei 240—241° schmelzende Anhydrid die Constitution eines

»Pyrrolenphtalides«

habe, welches sich aus dem Pyrrol und Phtalsäureanhydrid nach folgender Gleichung bildet:



Die von ihm abstammende Säure würde man dann als

*o*-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure

oder als

Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure

bezeichnen können.

Zur Vervollständigung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche halten wir es für nöthig, auch die Einwirkung des Pyrrols auf das Phtalid zu studiren und wir hoffen, der Gesellschaft demnächst darüber Mittheilung machen zu können.

Roma, Istituto Chimico della R. Università, im August 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1781 und XVII, 817.