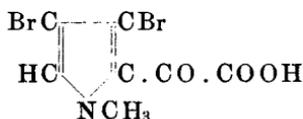


weisse krystallinische Fällung wird beim Trocknen gelb und behält diese Färbung auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol bei. So gereinigt stellt sie schwefelgelbe kleine Prismen dar, die unter Aufblähen bei 160° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₃
Br	51.30	51.37 pCt.

Um das Verhalten der erhaltenen, gebromten Säure gegen Salpetersäure zu prüfen, wurde die neue Verbindung langsam in 10 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen, die Lösung hierauf eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digerirt und dann in die fünffache Menge Wasser gegossen. Aus der milchig getrübbten Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln und gelbe Oeltröpfchen ab. Zur Trennung der beiden Körper leistet die Destillation im Dampfstrom gute Dienste, indem früher die ölige Substanz und später der feste Körper, in weissen Flöckchen, übergeht. Letztere wurden auf dem Filter gesammelt und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser als reines, bei 121° schmelzendes Dibrommaleinmethylimid.

Aus der Bildung dieses Körpers folgt somit, dass die Bromatome in der Dibrom-*n*-methylpyrrylglyoxylsäure sich in den β-Stellungen befinden,



und dass somit in der *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure und in dem *n*-Methylpyrrylmethylketon die Säurereste die α-Stellung einnehmen.

Padua, im Juli 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

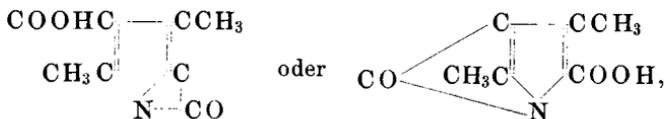
530. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen (meta) Dimethylpyrrrols.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ich habe schon in meiner vorhergehenden Mittheilung erwähnt, dass man beim Kochen der αβ'-Dimethylpyrroldicarbonestersäure mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid erhält; eine ganz ähnliche Wasserabspaltung findet nun auch statt, wenn man die freie αβ'-Dimethylpyrrol-αβ'-dicarbonsäure der gleichen Behandlung unterwirft. Die in

diesem letzteren Falle entstehende Anhydridsäure muss eine Constitution haben, die einer der beiden folgenden Formeln entspricht¹⁾:



und die Constitution des aus der Estersäure stammenden Anhydridsäureesters wird natürlich von der Stellung abhängen, die man der in der Estersäure enthaltenen freien Carboxylgruppe zuertheilt.

Aus der Metadimethylpyrroldicarbonestersäure hat L. Knorr²⁾ durch Kohlensäureabspaltung den Monocarbonsäureester und daraus die freie Metadimethylpyrrolmonocarbonensäure erhalten, von welcher es auch unentschieden blieb, ob die Carboxylgruppe sich in der α' - oder in der β -Stellung befinde.

Ich habe nun gefunden, dass diese von L. Knorr erhaltene Pyrrolmonocarbonensäure nicht im Stande ist, wenn man sie nach der Methode von Ciamician und Silber³⁾ mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein dem Pyrocoll entsprechendes Iminanhydrid zu geben. Ich habe bei den diesbezüglichen Versuchen nur das in meiner früheren Abhandlung schon beschriebene, bei 122° schmelzende Dimethylacetylpyrrol erhalten können. Es folgt somit daraus, dass von den zwei in der Metadimethylpyrroldicarbonensäure enthaltenen Carboxylgruppen nur die eine die Eigenschaft besitzt, mit der Imingruppe in anhydridartige Bindung treten zu können, und da diese Verschiedenheit nur von der Stellung der Carboxylgruppen zum Iminrest abhängen kann, so wird man nicht fehl gehen, wenn man in Anbetracht der Pyrocollbildung aus der α -Carbopyrrolsäure den Schluss zieht: dass pyrocollähnliche Iminanhydride nur aus solchen Pyrrolverbindungen entstehen können, welche eine Carboxylgruppe in der α -Stellung enthalten.

Dem Iminanhydrid der Metadimethylpyrroldicarbonensäure wird daher die erste der obigen Constitutionsformeln zukommen und dementsprechend wird auch dessen Aethylester gebaut sein. Die Metadimethylpyrroldicarbonestersäure enthält somit, wie dies in meiner ersten Mittheilung vorausgesetzt wurde, die freie Carboxylgruppe in der α' -Stellung.

¹⁾ Dass allen in dieser Abhandlung beschriebenen pyrocollähnlichen Iminanhydriden mit grösster Wahrscheinlichkeit die verdoppelten Formeln zukommen, ist für die folgenden Erörterungen nicht von Belang.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

³⁾ Diese Berichte XVII, 103.

Iminanhydrid der Metadimethylpyrroldicarbonensäure.

Es ist bemerkenswerth, dass, während die α -Carbopyrrolsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erst ein flüssiges Zwischenproduct liefert, das nur beim stärkeren Erhitzen unter Essigsäureabspaltung Pyrocoll liefert, in meinem Falle schon einfaches Kochen genügte, um sowohl die Metadimethylpyrroldicarbonensäure, als auch deren Monoäthylester in die entsprechenden pyrocollähnlichen Iminanhydride zu verwandeln.

Die Knorr'sche unsymmetrische Dicarbonensäure wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; dabei färbt sich die anfangs gebildete Lösung fast schwarz, und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches nach 3 bis 4 Stunden die Kolbenwände gänzlich bekleidet. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und der gebildeten Essigsäure im luftverdünnten Raume hinterbleibt ein stark gefärbter Rückstand, der sich durch Waschen mit siedendem Alkohol von einer schwarzen, harzartigen Materie, aus der man dann durch siedendes Wasser das schon erwähnte, bei 122° schmelzende Metadimethyl- α -acetylpyrrol gewinnen kann, befreien lässt. Die so gewonnene Anhydridsäure wird in kohlenurem Natron behufs weiterer Reinigung gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt und der in der Wärme erhaltene pulverige Niederschlag mit Alkohol gekocht. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der angewandten Säure.

Die Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäure erinnert durch ihre Eigenschaften an die Pyrrolcarbonensäuren und das Pyrocoll zu gleicher Zeit. Von dem letzteren besitzt sie vor allem die Widerstandsfähigkeit und die Unlöslichkeit. Sie ist nämlich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, Petroläther und Chloroform auch in der Siedehitze fast vollkommen unlöslich; beim Erhitzen bis 300° bleibt sie fast unverändert (schwache Bräunung) und erst bei noch höherer Temperatur zerfällt sie zum Theil in Dimethylpyrrol und zum Theil in eine bei 272.5° schmelzende Verbindung, die, wie später gezeigt werden wird, Dimethylpyrocoll ist. Sie widersteht ziemlich gut der Einwirkung der Mineralsäuren, ihre Lösung in wässrigem Ammoniak scheint jedoch beim Kochen eine partielle Zersetzung, unter Bildung von Metadimethylpyrrol, zu erfahren.

Die Salze der Dimethylpyrroldicarbonanhydridsäure sind alle wenig löslich in Wasser, und ist dieselbe deshalb nur in verdünntem Ammoniak löslich.

Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt die folgenden Reactionen:

mit Chlorcalcium: einen gelatinösen Niederschlag,

mit Chlorbaryum: eine fast unlösliche krystallinische Fällung,

mit Quecksilberchlorid: eine gelatinöse Fällung,
 mit Eisenchlorid: intensiv rothe Flocken,
 mit Eisenvitriol: eine grünliche, gelatinöse Fällung,
 mit Nickelsulfat: einen grünlichen Niederschlag,
 mit Kupferacetat: eine grün-blaue Fällung.

Das Silbersalz bildet eine gelbliche, amorphe Fällung, die zu einer harten Masse eintrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6NO_3Ag$
Ag	39.45	39.70 pCt.

Das Magnesiumsalz entsteht nach einiger Zeit als krystallinische, aus glänzenden Nadelchen bestehende Ausscheidung beim Versetzen der verdünnten Ammonsalzlösung mit Magnesiumsulfat. Das Salz ist auch in der Kälte ziemlich wasserlöslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_6NO_3)_2Mg$
Mg	6.77	6.81 pCt.

Der Aethylester (Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäureester) entsteht, wie schon erwähnt, beim Kochen der Metadimethylpyrroldicarbonestersäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 2—3 Stunden. Beim Erkalten scheiden sich fadenförmige, weisse Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Alkohol aus Essigsäure krystallisirt werden. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich und schmelzen gegen 270° .

	Gefunden ¹⁾		Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
	I.	II.	
C	61.53	61.50	62.16 pCt.
H	5.79	5.87	5.69 »

$\alpha\beta'$ -Dimethylpyrocoll (Metadimethylpyrocoll).

Dieser Körper entsteht, wie schon erwähnt wurde, beim Erhitzen der Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäure über 350° , daneben bildet sich jedoch auch *m*-Dimethylpyrrol. Zur Darstellung des Dimethylpyrocolls empfiehlt es sich daher, das Kupfer- oder das Silbersalz der Anhydridsäure trocken zu destilliren. Ich habe das scharf getrocknete Kupfersalz in einem kupfernen Schiffchen in einer weiten, schwer schmelzbaren Glasröhre im Kohlensäurestrome erhitzt. Unter Blausäureentwicklung setzt sich an den kälteren Stellen der Röhre ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat ab, welches aus siedender Essigsäure umkrystallisirt wurde. Aus 14 g Kupfersalz wurden auf diese Weise 5 g Dimethylpyrocoll erhalten, das zum Schlusse durch

¹⁾ Die aus zwei verschiedenen Bereitungen herrührenden Präparate gaben trotz sorgfältiger Reinigung, wie man sieht, keine scharf stimmenden Kohlenstoffzahlen. Ich habe mich indessen durch die kleine Differenz nicht weiter aufhalten lassen, da über die Zusammensetzung des Esters kein Zweifel vorliegen konnte.

Krystallisation aus einem Gemische von Alkohol und Chloroform analysenrein gewonnen wurde.

	Gefunden	Ber. für C_7H_7NO
C	69.66	69.42 pCt.
H	6.11	5.78 »

Das *m*-Dimethylpyrocoll schmilzt bei $272 - 272.5^{\circ}$ und behält auch nach oftmaligem Krystallisiren eine lichtgelbe Farbe. Es ist unlöslich in Wasser, kaum in Aether und Petroläther, wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Alkohol löslich. In Essigsäure ist es ziemlich leicht und sehr leicht in Chloroform löslich.

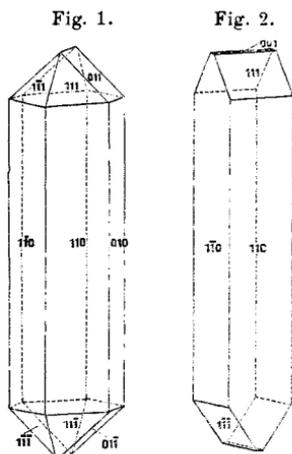
Durch langsame Verdunstung der Chloroformlösung habe ich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche Hr. Dr. G. B. Negri näher untersucht hat. Er war so freundlich, mir die Ergebnisse seiner Messungen im Auszuge mitzutheilen.

» Die kleinen gelben Krystalle sind meistens prismatisch ausgebildet und im Sinne der *z*-Axe verlängert (Fig. 1); seltener sind sie tafelförmig nach (001) *oP* entwickelt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Substanz aus Chloroform habe ich hemiëdrische Krystalle erhalten können, an welchen die Form (011) $\check{P}\infty$ immer fehlt. Die Flächen aller Formen sind in der Regel uneben und gestreift.

Krystallsystem: rhombisch, geneigtflächig hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.78834 : 1 : 0.94602.$$

Beobachtete Formen: ∞P , $\infty \check{P}\infty$, $+\frac{2}{P}$, $-\frac{2}{P}$, $\check{P}\infty$, oP , $k(111)$, $\bar{k}(111)$, (011), (001).«



Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerthe	Mittel		
110 : 010	51° 38' — 51° 54'	51° 45'	15	*
010 : 111	58° 34' — 58° 59'	58° 48'	13	*
110 : 111	32° 50' — 33° 43'	33° 15'	12	33° 12'
010 : 011	46° 43' — 46° 57'	46° 49'	7	46° 35'
011 : 111	40° 56' — 41° 02'	40° 59'	2	41° 05'
011 : 110	64° 25' — 64° 50'	64° 35'	5	64° 49'

»Die Krystalle spalten sich sehr vollkommen in dünne Blättchen nach (001) oP.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (100), die erste Mittellinie ist negativ und normal auf (001); das optische Schema wird somit bea.

Die Doppelbrechung ist energisch, die Dispersion stark, $\rho < \nu$.

»An drei Spaltblättchen (001) wurde im Mittel gefunden:

	roth	gelb	blau
2 Ea	44° 56'	46° 2'	54° 25'
2 Ha	30° 22'	31° 5'	35° 55'

An einem natürlichen Prisma wurde der kleinste Brechungsindex bestimmt:

$$110 : \bar{1}10 = 75^{\circ} 50', \quad \delta = 52^{\circ} 58' \text{ (roth)}, \quad = 53^{\circ} 29' \text{ (gelb)}, \\ = 54^{\circ} 8' \text{ (grün)}.$$

Aus diesen Daten ergibt sich:

$$\alpha = 1.4676 \text{ (roth)}, \quad = 1.4707 \text{ (gelb)}, \quad = 1.4746 \text{ (grün)}.$$

Pleochroismus ist sehr stark auf (010), (110), schwach auf Spaltblättchen.«

Das Metadimethylpyrocoll besitzt, wie das Pyrocoll, und wahrscheinlich wie alle Säureiminanhydride der Pyrrolreihe, sicher die verdoppelte Formel. Die Dampfdichte nach V. Meyer gelang zwar nicht, weil die Substanz nicht ohne Zersetzung vergasbar ist, doch beweist ein anderer Versuch, dass sein Molekül mindestens vierzehn Atome Kohlenstoff enthalten muss. Das *m*-Dimethylpyrocoll wird durch wässriges Kali kaum angegriffen und beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nicht, wie zu erwarten war, die *m*-Dimethyl- α -carbopyrrolsäure, sondern eine complicirtere Säure, deren Studium Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein wird.

Padua, im Juli 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

531. M. Gläser und W. Kalmann: Zur Analyse des Roncegno-Wassers.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Frat. Drⁱ Waiz haben uns in Berücksichtigung des Umstandes, dass die Heilquelle zur Zeit der todtten Saison spärlicher fließt, neuerdings mit der Untersuchung einer zur Zeit der regsten Saison entnommenen Probe des Wassers aus dem Berge Tesobo betraut, welche Wasserprobe uns am 9. Juni d. J. zugestellt wurde.