

454. G. Magnanini: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse der Iminanhydride, der Pyrrol- und Indolcarbonsäuren nach der Raoult'schen Methode.

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

Im Anschluss an meine Untersuchungen¹⁾ über das Verhalten des Pyrrols und seiner Derivate zum Raoult'schen Gesetz, habe ich auch die Moleculargewichte der pyrocollähnlichen Anhydride der α -Indolcarbonsäure und einiger Pyrrolcarbonsäuren nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode bestimmt, weil die Analogie dieser Verbindungen mit dem Pyrocoll (dem Iminanhydrid der α -Carbopyrrolsäure) es sehr wahrscheinlich erscheinen liess, dass allen diesen Iminanhydriden, wie dem Pyrocoll, die doppelten Formeln zukommen würden. Für dieses Letztere ist die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ durch die Existenz einer Monobromverbindung ($C_{10}H_5BrN_2O_2$) und durch die Dampfdichte bewiesen, für die anderen hierher gehörigen Verbindungen führen meine Bestimmungen ebenfalls zu den entsprechenden verdoppelten Formeln.

Da diese Iminanhydride in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte kaum löslich sind, so habe ich mich zu meinen Versuchen des Naphtalins bedienen müssen, worin die Löslichkeit der besagten Verbindungen ungefähr 0.5—2 pCt. beträgt. Die Erniedrigungsconstante des Naphtalins wurde von Raoult²⁾ zu 82° bestimmt, und dieser Werth wurde auch in neuerer Zeit von Fabinyi³⁾ angenommen. Eykman⁴⁾ hat dagegen aus seinen Versuchen die kleinere Zahl 70 abgeleitet, welche dem nach van't Hoff theoretisch berechneten Werthe 69.4 entsprechen würde. Zu meinen Berechnungen habe ich die Raoult'sche Zahl benutzt ohne dadurch behaupten zu wollen, dass ich dieselbe für die entschieden richtige betrachte.

Zur Bestimmung der Moleculargewichte habe ich die Erstarrungstemperatur der Lösungen, nicht die Schmelztemperatur der Gemische ermittelt. Dieses letztere, von Fabinyi vorgeschlagene, Verfahren scheint mir keine besondere Vortheile zu gewähren, und giebt nach meinen Erfahrungen keine so scharfen Zahlen wie die gewöhnliche Raoult'sche Methode.

Zu meinen Versuchen habe ich mich leider nur eines in $\frac{1}{10}$ Grad getheilten Thermometers bedienen können, doch sind die folgenden Zahlen ausreichend genau um über die Grösse der fraglichen Mole-

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie III, 347.

²⁾ Comptes rendus 102, 1307.

³⁾ Zeitschrift für phys. Chemie III, 38.

⁴⁾ Zeitschrift für phys. Chemie III, 113.

culargewichte mit Sicherheit zu entscheiden. Der benutzte Apparat war dem bekannten Beckmann'schen nachgebildet, das Gefäß mit der Kältemischung war durch ein Becherglas ersetzt, in welchem Wasser auf eine Temperatur erhalten wurde, die um 1 — 2 Grade niedriger war als die Erstarrungstemperatur der Lösungen.

Moleculargrösse des Pyrocolls.

Das Pyrocoll wurde aus der α -Carbopyrrolsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und Sublimation gereinigt.

I. 0.0315 g Substanz in 7.45 g Naphtalin gelöst, bewirkten eine Erniedrigung von 0.19° .

II. 0.0531 g Substanz in 5.96 g Naphtalin gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0.40° .

III. 0.0918 g Substanz in 7.45 g Naphtalin gelöst, bewirkten eine Erniedrigung von 0.52° .

Aus diesen Zahlen berechnet sich:

	I.	II.	III.	Berechnet für die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$
Concentration	0.422	0.890	1.232	
Moleculargewicht	182	182	194	186

Moleculargrösse des Tetramethylpyrocolls.

Das Tetramethylpyrocoll wurde von mir im vergangenen Jahre¹⁾ durch Destillation des Kupfersalzes des Iminanhydrids der $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrroidicarbonsäure im Kohlensäurestrom erhalten.

I. 0.0301 g Substanz in 5.99 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.17° .

II. 0.0704 g Substanz in derselben Menge Naphtalin gelöst bewirkten eine Erniedrigung von 0.32° .

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Concentration	0.502	1.175	
Moleculargewicht	242	301	242

Moleculargrösse des Diacetylpyrocolls.

Diese Verbindung wurde von meinem Collegen Hrn. Dr. F. Anderlini, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die $\alpha\alpha'$ -Acetylcarbopyrrolsäure dargestellt, und bildet lichtgelbe Nadeln, welche bei 225° schmelzen.

I. 0.0181 g Substanz in 4.76 g Naphtalin gelöst verursachten eine Erniedrigung von 0.12° .

II. 0.0527 g Substanz in 4.76 g Naphtalin gelöst bewirkten eine Erniedrigung von 0.29° .

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2874.

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$
Concentration	0.380	1.128	
Moleculargewicht	260	319	270

Moleculargrösse des Iminanhydrids der α -Indolcarbonsäure.

Dieser Körper wurde nach Ciamician und Zatti durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α -Indolcarbonsäure erhalten und durch Kochen mit Eisessig und nachherige wiederholte Sublimation gereinigt.

I. 0.0147 g Substanz in 6.33 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.08° .

II. 0.0169 g Substanz in 5.80 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.10° .

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2$
Concentration	0.232	0.291	
Moleculargewicht	238	239	286

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

455. F. Anderlini: Ueber Nitro- α -carbopyrrolsäuren.

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

Nach den Beobachtungen von Ciamician und Silber¹⁾ kann die α -Carbopyrrolsäure durch directe Behandlung mit Salpetersäure in Nitrocarbopyrrolsäuren nicht übergeführt werden, es tritt vielmehr unter diesen Bedingungen Kohlensäure aus, und es bilden sich zwei isomere Dinitropyrole. Es schien mir daher nicht zwecklos nachzusehen, ob bei Nitrirung der Carbopyrrolsäureester die Kohlensäureabspaltung verhindert werden, und man auf diesem Wege zu nitrirten Carbopyrrolsäuren gelangen könnte. Aus meinen Versuchen hat sich ergeben, dass dieses wirklich der Fall ist, und ich habe aus deren Methylestern zwei Nitrocarbopyrrolsäuren dargestellt, welche beide von der von Ciamician und Danesi²⁾ aus dem Dinitropyrocoll erhaltenen Nitrosäure verschieden sind.

Zu meinen Versuchen habe ich den Methylester der α -Carbopyrrolsäure verwendet, den ich als Nebenproduct bei der Behandlung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1078.

²⁾ Diese Berichte XV, 1082.