

	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.

des carbopyrrolsauren Natrons mit Jodmethyl erhalten hatte¹⁾. Der reine, feingepulverte Ester wurde in Portionen von je 1 g in 20 g concentrirter Salpetersäure ($d = 1.50$), die durch Eis gekühlt war, langsam eingetragen. Die dunkelbraune Lösung wird hierauf sofort in kaltes Wasser gegossen und die wässrige Flüssigkeit zunächst mit Aetznatron nahezu neutralisirt und schliesslich mit kohlsaurem Natron schwach alkalisch gemacht. Aus der alkalischen Lösung erhält man durch Ausäthern eine hellgelbe Krystallmasse, die aus siedendem Wasser krystallisirt weisse, bei 197° schmelzende Nadeln liefert.

Diese Verbindung ist der Methylester einer α -Nitrocarbopyrrolsäure $\left(\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NH} \\ \text{C OOCCH}_3 \end{array} \right)$, wie dies durch die folgende Stickstoffbestimmung bewiesen wird.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$
N	16.65	16.47 pCt.

Aus dem Aether wurde durch Verseifung mit Kali die Säure erhalten, die aus Wasser in durchsichtigen, lichtgelben Nadeln krystallisirt. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Liegen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweicht.

Bei der Wasserbestimmung und der Verbrennung wurden die folgenden Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	und $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
C	38.46	38.46	— pCt.
H	2.77	2.57	— »
H ₂ O	10.19	—	10.34 »

Die neue Nitro- α -carbopyrrolsäure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Benzol hingegen schwer löslich. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 217° .

Ausser dem eben beschriebenen Ester sind in der wässrigen Reactionsflüssigkeit noch andere Nitroverbindungen enthalten, welche ebenfalls nitrirte Carbopyrrolsäureester sind, aber saure Reaction besitzen. Um diese Verbindungen darzustellen, habe ich die alkalische, mit Aether vollständig erschöpfte Lösung wieder angesäuert und nochmals wiederholt ausgeäthert. Auf diese Weise erhält man eine gelbfärbte Krystallmasse, die aus einem Gemenge verschiedener Nitrokörper besteht. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser ist es nicht schwierig, den Methylester einer zweiten Nitrocarbopyrrolsäure zu gewinnen, welche mit der oben beschriebenen und mit der aus dem Dinitropyrocoll erhaltenen nicht identisch ist.

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

Der neue Ester wird schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt und bildet dann gelbe Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie der zuerst erhaltene neutrale Methylester.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O_4$
N	16.69	16.47 pCt.

Durch Verseifung mit Kali erhält man daraus eine neue Nitrocarbopyrrolsäure, die aus heissem Wasser in lichtgelben Nadeln krystallisirt und ebenfalls krystallwasserhaltig ist. Lässt man die Verbindung im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure stehen, so entweicht 1 Mol. Wasser und die wasserfreie Säure schmilzt dann bei 161°.

Die Analysen ergaben die richtigen Werthe:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_5H_4N_2O_4$ und $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$	
C	38.34	—	38.46	— pCt.
H	2.87	—	2.57	— »
H ₂ O	—	10.29	—	10.34 »

Diese Nitrocarbopyrrolsäure ist ebenfalls in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, von kaltem Wasser wird sie wenig aufgenommen und ist in Benzol löslicher als die früher beschriebene Verbindung.

Die dritte mögliche Nitro- α -carbopyrrolsäure ist die von Ciamician und Danesi beschriebene; ich habe sie aus Mangel an Material nicht rein darstellen können, zweifle aber nicht, dass ihr Methylester auch unter den von mir erhaltenen sauren Nitrokörpern enthalten war. Aus diesem jedenfalls sehr verwickelten Gemenge habe ich schliesslich noch eine Verbindung abscheiden können, die, aus Wasser, verdünntem Alkohol und Benzol krystallisirt, hellgelbe, glänzende Blättchen bildet, welche ziemlich scharf bei 115° schmelzen. Dieselben ergaben einen Stickstoffgehalt, welcher dem Methylester einer Din Nitrocarbopyrrolsäure entspricht.

	Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2NH(COOCH_3)$
N	20.24	19.53 pCt.

Er ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt darin, bevor es in Lösung geht.

Die von der Theorie vorausgesehenen drei Mononitro- α -carbopyrrolsäuren sind somit alle bekannt, und ich will sie zum Schlusse mit ihren wichtigsten Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

	Ciamician und Danesi	Anderlini	Anderlini
Schmelzpunkt der Mononitro- α -carbopyrrolsäuren	a	b	c
$C_4H_3.(NO_2)(COOH)NH$	144—146°	161°	217°
Methylester		179°	197°

Die Stellung der Nitrogruppe in den drei isomeren Säuren habe ich aus Mangel an Material nicht ermitteln können. Für die Lösung dieser Frage wird der Umstand, dass nur der bei 197° schmelzende Methylester keine sauren Eigenschaften besitzt, sicher von Belang sein.

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

456. F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf das Tetramethyldihydropyridin.

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

Vor ungefähr einem Jahre wurde von Ciamician und mir¹⁾ gezeigt, dass beim Erhitzen des carbopyrrolsauren Natrons mit Jodmethyl Kohlensäure abgespalten wird und sich das freiwerdende Pyrrol in Tetramethyldihydropyridin verwandelt. Da über das Verhalten der secundären Dihydropyridinbasen noch keine Beobachtungen vorliegen, habe ich das Studium der Einwirkung des Jodmethyls auf das Tetramethyldihydropyridin mir zur Aufgabe gemacht. Diese Base wurde in der schon beschriebenen Weise aus dem carbopyrrolsauren Natron dargestellt²⁾ und durch wiederholte fractionirte Destillation von den mitgebildeten Nebenproducten getrennt. Die für meine Versuche verwendete Fraction ging zwischen 155—160° über; der Siedepunkt der Base liegt nach Ciamician und Anderlini bei ca. 160°, ich fand ungefähr 158°.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

²⁾ Das zu diesen Versuchen nöthige Rohmaterial verdanken wir auch diesmal der Freigebigkeit der Firma Kalle & Co. in Biebrich am Rhein, welcher ich hiermit meinen herzlichsten Dank ausdrücke.

G. Ciamician.