

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die analysirten Krystalle absetzten, enthielt noch weniger bromirte Verbindungen, welche durch Zusatz von Wasser zur essigsauren Lösung gefällt werden konnten.

Selbst bei Anwendung grösserer Mengen Broms gelingt es auf diesem Wege nicht auch das sechste Wasserstoffatom des Pseudoacetylpyrrols zu ersetzen, wahrscheinlich müsste man mit Brom im geschlossenen Rohr erhitzen.

Die Bildung des Pentabrompseudoacetylpyrrols dient zur Bestätigung der Constitution dieses Körpers; was die Vertheilung des Broms in den drei beschriebenen Verbindungen anbelangt, so wird das Brom zunächst den Wasserstoff des Pyrrolkerns und dann erst denjenigen der Acetylgruppe ersetzen; die Formeln würden also wahrscheinlich die folgenden sein:

Monobrompseudoacetylpyrrol: $C_4H_2Br(C_2H_3O) \cdot NH$.

Bibrompseudoacetylpyrrol: $C_4HBr_2(C_2H_3O)NH$.

Pentabrompseudoacetylpyrrol: $C_4Br_3(C_2Br_2HO)NH$.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

429. C. Böttinger: Zur Geschichte der Aniluvitoninsäure. (Eingegangen am 17. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der Aniluvitoninsäure¹⁾ gegen Brom ist so charakteristisch und lässt sich mit so grossem Vortheil zur Abscheidung jener Säure bei ihrer Darstellung nach dem von mir beschriebenen Verfahren verwerthen, dass ich mir erlaube, dasselbe mit einigen Worten zu beschreiben.

Suspendirt man das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure in Chloroform und fügt Brom zu, so zerfliesst ersteres zu einer dunkelrothen, schwer beweglichen Flüssigkeit; Bromwasserstoff wird nicht entbunden. Man giesst das Chloroform von dem Oele ab, wäscht dieses mehrere Male mit frischem Chloroform und behandelt es hernach mit Wasser, wodurch es zu einem rothgelben Pulver zerfällt, welches alsbald Brom aushaucht und bei längerem Liegen an der Luft bromfrei wird. Wird das mit Chloroform gewaschene Oel direkt mit heissem Wasser behandelt, so beobachtet man lebhafte Entbindung von Bromdämpfen, aber eine nur unvollständige Lösung des gelbrothen Pulvers, welche erst nach dem Zusatz von Bromwasserstoffsäure vervollständigt wird. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einengen zunächst bromwasserstoffsäure, dann salzsaure Aniluvitoninsäure ab.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 90.

Die Aniluvitoninsäure wird, wenn in Chloroform suspendirt, von Brom in einen gelben Stoff umgewandelt, welcher leicht Brom abspaltet. Wenn das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure eine Stunde hindurch mit Brom im geschlossenen Rohr auf 120° erwärmt wird, so verwandelt es sich grösstentheils in das beschriebene ölige Bromadditionsprodukt, doch erfolgt unter diesen Umständen auch Substitution, wie an der lebhaften Bromwasserstoffentwicklung sichtbar ist, die zu einer bromhaltigen, in Bromwasserstoffsäure unlöslichen Säure führt.

Im Verfolge der eben angedeuteten Reaktion wurden einige Derivate der Aniluvitoninsäure gewonnen.

Bromwasserstoffsäure Aniluvitoninsäure. Dieses Salz wird in zwei Modifikationen erhalten. Beim Stehen der verdünnten Lösung scheidet es sich in prächtig irisirenden, grossen prismatischen, tafelförmigen Krystallen ab, welche zwei Moleküle Wasser binden, während es aus der heissgesättigten Lösung bei raschem Abkühlen in langen Spiesen ausfällt, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser fesseln.

0.2994 g des letzteren Salzes verloren bei 100° 0.0107 g Wasser, entspricht 3.58 pCt. Wasser.

0.1595 g getrocknetes Salz lieferten direkt 0.111 g Bromsilber, entspricht 29.60 pCt. Brom.

0.2356 g des tafelförmigen Salzes lieferten direkt 0.1462 g Bromsilber, entspricht 26.46 pCt. Brom.

0.4819 g desselben Salzes verloren bei 100° 0.0592 g Wasser, entspricht 12.28 pCt. Wasser.

0.2612 g des getrockneten Salzes lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.1825 g Bromsilber, entspricht 29.73 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$, $HBr : Br = 29.85$ pCt.; für $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser 3.25 pCt., für 2 Moleküle Wasser 11.84 pCt.; für $C_{11}H_9NO_2$, HBr , 2 $H_2O : Br = 26.31$ pCt.

Platinsalz. Platinchlorid ruft in der Lösung der bromwasserstoffsäuren Aniluvitoninsäure zunächst keinen Niederschlag hervor, nach einiger Zeit fallen indessen, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, derbe gelbe, anscheinend prismatische, aneinander gereihete Krystalle aus, welche aus heissem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisirt werden können. Beim Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser zersetzt sich das Salz gleichfalls — das jetzt ausfallende Produkt stellt nahezu reines Platinchloriddoppelsalz der salzsauren Aniluvitoninsäure vor, welches 25.13 pCt. Platin enthält.

0.1504 g Substanz verloren bei 100° 0.0071 g Wasser, entspricht 4.7 pCt. Wasser.

0.1427 g getrocknetes Salz lieferten 0.0348 g Platin, entspricht 24.37 pCt. Platin.

Methylchinolin. Wird das innige Gemisch von kalkhydrathaltigem Aetzkalk und bromwasserstoffsaurer Aniluvitoninsäure vorsichtig in einer Verbrennungsröhre erhitzt, so entweicht eine Base, welche reines Methylchinolin ist. Das Platinchloriddoppelsalz dieses Methylchinolins, dem keine Spur Chinolin beigemischt ist, krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in langen Nadeln, welche mit Ausnahme des rötheren Farbentons dem entsprechenden Chinolinsalz gleichen. Das Salz ist wasserfrei, denn 0.1903 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° nur 0.0003 g an Gewicht.

0.19 g getrocknetes Salz lieferten 0.0535 g Platin, entspricht 28.16 pCt. Platin, wie es der Formel $(C_{10}H_9N)_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$ entspricht.

Die Lösung der chlorwasserstoffsäuren Aniluvitoninsäure wird von Pikrinsäure nicht gefällt. Erhitzt man das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink, so entsteht ein in Aether mit bräunlichgelber Farbe löslicher Farbstoff basischer Natur. Die Lösung des Chlorhydrats in Methylalkohol reagirt beim Erhitzen mit Jodmethyl; es entsteht ein in kaltem Wasser unlösliches, braunrothes Pulver, welches aus einem Alkoholäthergemisch in cantharidenglänzenden, gelben Krystallen anschiesst, bei 164° Zersetzung erleidet, aber erst bei circa 213° schmilzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt der jodhaltige Körper braunviolette Dämpfe, beim Erhitzen mit Natronkalk tritt der Geruch nach Chinolin auf. Ammoniak schwärzt den Körper zunächst und löst ihn hernach auf. Die ammoniakalische Lösung enthält viel Jod und giebt, wenn neutral, mit Kupfersulfat eine weissgrüne Fällung. Der Körper ist zweifelsohne ein am Stickstoff methylierter Abkömmling der Aniluvitoninsäure. Ich habe ihn nicht weiter untersucht. Bemerken will ich noch, dass Jodäthyl nicht so leicht wie Jodmethyl mit dem Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure zu reagiren scheint.

In welcher Beziehung mein Methylchinolin, welches leicht und in reichlicher Menge dargestellt werden kann, zu dem Chinaldin von Döbner und Miller steht, das zu ermitteln überlasse ich den genannten Herren, da es mir hierzu an der Zeit fehlt; bemerken will ich aber, dass sich in der von mir gegebenen Constitutionsformel der Aniluvitoninsäure die Abstammung derselben vom carboxylierten Crotonaldehyd spiegelt.

Worms a./Rh., den 16. August 1883.