

in dem Pyrrol an Stelle des Catoms die Gruppe >NH zu stehen kommen, deren Vorhandensein, und zugleich das Nichtvorhandensein einer NH_2 -Gruppe noch nachzuweisen ist. Diesbezügliche Versuche habe ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. M. Fileti begonnen und können wir schon jetzt mittheilen, dass Aldehyde, Senföle, Schwefelkohlenstoff auf Pyrrol ohne Einwirkung sind.

Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir diesen Körper, ebenso wie das Furfuramid und Furfurin, noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Rom, Istituto chimico, 14. Juni 1877.

305. O. Wallach und F. Oppenheim: Zur Kenntniss der Basen $\text{C}_n \text{H}_{2n-3} \text{Cl N}_2$.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Nachdem durch eine Reihe von Untersuchungen²⁾ die Wechselwirkung, welche zwischen substituirten Säureamiden und Chlorphosphor stattfindet, ihrem Umfang nach in vorläufig ausreichender Weise festgestellt worden war, musste das Detailstudium der charakteristischsten bei jener Reaction entstandenen Endprodukte in Angriff genommen werden. Als wichtigste und interessanteste Glieder der neu entdeckten Verbindungen sind aber nach äusseren Eigenschaften sowohl wie chemischem Verhalten die Basen anzusehen, welche aus substituirten Oxamiden mit Leichtigkeit zu gewinnen sind und es wurde demnach die Untersuchung mit dem Chloroxaläthylin begonnen.

Diese ihren Eigenschaften nach schon ziemlich ausführlich beschriebene Base $\text{C}_6 \text{H}_9 \text{Cl N}_2$ entsteht aus Diäthylloxamid in reichlicher Menge und zwar wurden an roher Base gewöhnlich 75 pCt. vom Gewicht des angewandten Diäthylloxamids gewonnen, was auch etwa dreiviertel der theoretischen Ausbeute entspricht. Zu dem früher schon Angegebenen sei hier ausserdem noch hinzugefügt, dass die

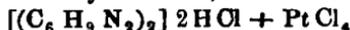
¹⁾ Diese Formel enthält zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während, wie ich mich überzeugt habe, das Furfuroloptisch inactiv ist. Es spricht dies jedoch nicht gegen jene Formel, da wohl, so weit unsere Kenntnisse reichen, jede optisch active Substanz ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sich aber der Satz doch nicht herumdrehen lässt.

²⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 184, 1.

Base immer nach Entfernung des bei der Reaction entstandenen Phosphoroxychlorids aus ihrem salzsauren Salz mit Kalihydrat freigemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nachdem das Chloroform abdestillirt ist, wird die rohe Base durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei fällt auf, dass einmal destillirte Base bei erniedrigter Temperatur fast ganz erstarrt. Diese Erscheinung wird wesentlich durch eine Verunreinigung der Substanz mit Diäthylloxamid bedingt, welches den Dämpfen der Base hartnäckig folgt und den Siedepunkt der letzten Fractionen stark erhöht. Ganz reine Substanz erstarrt auch in einer Kältemischung meist sehr schwer und erst nach langem Verweilen bei sehr niedriger Temperatur.

Um einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob es möglich sei durch einfache Reactionen das Chlor aus dem Chloroxaläthylin zu entfernen, wurde die Base in Petroleumäther gelöst und in die Lösung 1 Mol. fein geschnittenes, metallisches Natrium gegeben. Schon nach einigen Stunden fängt das Natrium an, sich mit einer dunklen Schicht zu umkleiden und nach Verlauf mehrerer Tage ist alles Natrium in eine braunschwarze Masse umgewandelt, welche zur grössten Menge aus Natriumchlorid besteht. Um das neu entstandene Produkt zu gewinnen, wurde der Petroleumäther abgegossen, der mit Salzsäure angesäuerte Rückstand zur Trockne gebracht, mit Alkohol ausgezogen und wieder eingedampft. Die in dem abgegossenen Petroleumäther gelösten basischen Produkte aber wurden direct mit wässriger Salzsäure ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Mengen der so erhaltenen salzsauren Salze ward die Base durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Chloroform wurde die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt.

Es ging erst etwas unverändertes Chloroxaläthylin über, dann eine dicke basische Flüssigkeit von einem über 300° liegenden Siedepunkt. Diese hochsiedenden Antheile wurden in das Platinsalz verwandelt. Dasselbe stellte einen amorphen, sehr schwer löslichen Niederschlag dar und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel



gut stimmen.

Die Reaction zwischen Chloroxaläthylin und Natrium ist mithin nach der Gleichung



verlaufen. Die Base $C_{12} H_{18} N_4$ kann man Dioxaläthylin nennen und ihre Entstehung zeigt die Möglichkeit, das Chloroxaläthylin durch doppelten Austausch des in ihm enthaltenen Chloratoms mannigfach umzuformen.

Einem genaueren Studium wurden die Produkte unterworfen, welche durch Einwirkung von Brom auf Chloroxaläthylin entstehen.

Von einer Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wird Brom heftig absorbirt. Nach freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt eine roth gefärbte, krystallinisch erstarrende Masse. Dieselbe hat keine einheitliche Zusammensetzung, sondern kann durch Krystallisation aus warmem Chloroform in zwei Produkte zerlegt werden. Das eine davon, welches bei genügender Anwendung von Brom in bei weitem überwiegender Menge auftritt, durchsetzt das Chloroform (von welcher Flüssigkeit man sehr viel zur vollständigen Lösung des rothen Körpers bedarf) nach dem Erkalten bald mit feinen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt $112.5-113.5^{\circ}$. Die äussersten Mutterlaugen, welche von dieser Krystallisation stammen, bleiben gewöhnlich lange flüssig, setzten aber schliesslich sehr grosse, schön ausgebildete Krystalle von hochrother Farbe ab. Dieselben schmelzen bei $132-133^{\circ}$ und haben nach gefälliger Mittheilung von Hrn. Bodewig folgenden krystallographischen Charakter:

„Krystallsystem monogymmetrisch.

$$a : b : c = 2.0645 : 1 : 1.796.$$

$$\beta = 74.27.$$

Fundamentwinkel:	Normaler Winkel:
p : p an α	126.37
p : C hinten	96.55
q : p hinten	110.3.

Beobachtete Formen:

$$p = \infty P \quad C = 0 P \quad q = -P \infty \\ (110); \quad (001); \quad (101)$$

Es wurden ausserdem noch $\infty P \infty$ und $\pm P$ beobachtet, deren Messungen zu den anderen Flächen wegen ihrer trüben Beschaffenheit nur angenäherte Werthe ergaben. — $P \infty$ tritt entweder als kleine Fläche auf, die Polkante von $-P$ gerade abstumpfend oder sehr gross, die Basis beinahe verdrängend. $\pm P$ treten als schmale Abstumpfungen der Kanten $C : p$ auf. Auf $\infty P \infty$ stehen die Auslöschungen gerade auf $\infty P \infty$ schief.“

Beide eben beschriebenen Substanzen sind löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, werden aber von heissem Wasser gelöst, indem sie dabei unter Brom-Abspaltung Zersetzung erleiden; auch von kalten alkalischen Lösungen werden sie langsam aufgenommen.

Der genauen Ermittelung der analytischen Zusammensetzung dieser Bromprodukte stellten sich gewisse Schwierigkeiten entgegen, weshalb wir es für geeignet halten, unsere diesbezüglichen Erfahrungen auch an dieser Stelle schon kurz mitzuthemen.

Beide Körper enthalten Chlor und Brom. Zur Ermittelung, in welchen Mengenverhältnissen, wurde eine Gesamtbestimmung der

Halogene nach der Carius'schen Methode ausgeführt und der Gehalt an Brom im Gemenge des Chlorsilber + Bromsilber durch Verdrängung des Brom im Chlorstrom festgestellt.

Es stellte sich dabei für die in Nadeln krystallisirende, schwerer lösliche, bei 112.5—113.5° schmelzende Verbindung die Zusammensetzung $C_6H_9ClN_2 \cdot Br_4$ heraus, für die zweite bei 132—133° schmelzende die Formel $C_6H_8ClN_2 \cdot Br_3$.¹⁾

Da nun das Chlor im Chloroxaläthylin sehr fest gebunden ist und durch Silbernitrat nicht direct gefällt werden kann, Lösungen der Bromprodukte mit jenem Reagens aber Niederschläge von Bromsilber lieferten, so schien es anfangs leicht den Bromgehalt in jenen Bromiden getrennt vom Chlor zu bestimmen. Bald jedoch stellte es sich heraus, dass je nach den eingehaltenen analytischen Bedingungen auf diese Weise ganz verschiedene Werthe für Brom sich ergaben. Wurde die Substanz in reiner wässriger Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Natriumsulfit versetzt, angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt, so wurden wesentlich niedrigere Zahlen für Brom erhalten, als wenn die in Alkohol gelöste Substanz direct mit $NO_3 Ag$ gefällt wurde. (So wurde z. B. für das Tetrabromid gefunden, nach der ersten Methode 52.51 pCt. Brom und nach der zweiten 70.88 pCt., 67.31 pCt. Brom u. s. w.) Diese Differenzen konnten aber nur darin ihre Erklärung finden, dass das vom Chloroxaläthylin aufgenommene Brom in verschiedener Form in den Bromiden enthalten ist. Es kann nämlich in derselben Substanz als Bromwasserstoff, oder an Stelle von Wasserstoff substituiert oder schliesslich addirt vorhanden sein und die vorliegenden Verbindungsformen waren festzustellen.

Zur Bestimmung des additionellen Broms schien ein Titrationsverfahren mit Anwendung von schwefliger Säure und Jod das geeignetste zu sein. Die grosse Schwerlöslichkeit des Materials in Wasser, verdünnter schwefliger Säure und Natriumhyposulfit, setzten indess der Anwendung dieser Methode Schranken. Es wurde daher die Substanz in möglichst wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit titrirter SO_2 -Lösung verdünnt. So ging die Substanz zwar schnell und vollständig in Lösung und es zeigte sich bei der Titration deutlich die Anwesenheit oxydirenden d. h. addirten Broms an. Die erhaltenen Zahlen wichen aber unter einander stets um ganz bedeutende

1)		Für $C_6H_9ClN_2Br_4$					
	berechnet	gefunden					
Br	68.89 pCt.	68.80	68.99	68.91	69.03	69.23	
Cl	7.64 -	7.44	7.46	7.45	7.61	7.49.	
		Für $C_6H_8ClN_2Br_3$					
	berechnet	gefunden					
Br	62.41 pCt.	61.38	61.70	—	—	—	
Cl	9.26 -	9.08	9.13	—	—	—	

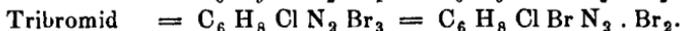
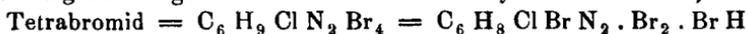
Werthe ab und als Regelmässigkeit stellte sich lediglich heraus, dass die für Brom gefundenen Zahlen um so höher wurden, je mehr Alkohol zur Lösung der Substanz in Anwendung gekommen war. Es erklärt sich das daraus, dass in concentrirten alkoholischen Lösungen der Substanz ein Theil des additionellen Brom momentan substituierend auf den Alkohol einwirkt und somit der schwefligen Säure gegenüber nicht mehr zur Wirkung kommt.

In Folge dessen wurde diese Methode verlassen und mit besserem Erfolg eine Methode angewendet, welcher sich in ähnlicher Form Huber bedient hat, um Bestimmungen für die Bromadditionsprodukte des Nicotins auszuführen¹⁾. Die abgewogene Substanz wurde in einem Kolben mit kaltem ausgekochten Wasser übergossen, alle Luft durch Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt und dann ein Strom schweflige Säure unter Erwärmen in das Wasser eingeleitet bis alle Substanz gelöst und schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden war. Letztere wurde durch Wasserstoff und Kochen der Flüssigkeit wieder verdrängt und nun die in Schwefelsäure umgewandelte Menge SO_2 auf gewöhnlichem Wege als schwefelsaures Barium bestimmt und daraus die Menge des ursprünglich vorhandenen additionellen Brom berechnet.

Auf diesem Wege wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dass sowohl in dem Tetrabromid als auch in dem Tribromid 2 Atome Brom angelagert enthalten sind.

Nach Feststellung dieser Thatsache war es nun einfach die Menge des hydrogenisirten und des durch Substitution in das Chloroxaläthylin eingeführten Brom auch zu ermitteln. Es wurde unter den oben angegebenen Bedingungen die Substanz in wässriger Natronlauge gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Dabei fällt das additionelle Brom und das als BrH vorhandene gleichzeitig aus. Die Menge des ersteren war durch den vorhergehenden Versuch bekannt, aus der Differenz berechnet sich die des BrH . Der Antheil Brom endlich, welcher direct überhaupt nicht fällbar ist, muss substituirt in der Substanz enthalten sein.

Aus der Zusammenstellung der so gefundenen Daten ergeben sich folgende aufgelöste Formeln für die analysirten Bromide²⁾:



Dafür, dass das Tetrabromid nur das bromwasserstoffsäure Salz des Tribromids ist, konnte auch leicht ein experimenteller Beweis beigebracht werden. Löst man nämlich das letztere in Chloroform

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Phys. 131, 270.

²⁾ Beiläufig sei erwähnt, dass bei einigen Darstellungen noch ein anderes Bromid beobachtet wurde, dem die Formel $\text{C}_6 \text{H}_9 \text{Cl N}_2 \cdot \text{Br}_2$ zuzukommen scheint.

und leitet in die Lösung gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, so erhält man direct das Tetrabromid.

Wie oben bereits erwähnt wurde, zersetzen sich die Bromide beim Kochen mit Wasser unter Entweichen von Bromdämpfen. Beiläufig lehrten quantitativ ausgeführte Versuche, dass nicht die Gesamtmenge des addirten Broms auf diese Weise frei wird und bestimmt werden kann, sondern dass ein Theil desselben durch eine Nebenreaction verloren geht.

Sei es nun, dass das Tetrabromid oder Tribromid mit Wasser zersetzt wurde, in beiden Fällen erhält man nach beendeter Bromentwicklung eine klare Flüssigkeit, welche beim Eindampfen viel BrH abgibt und das bromwasserstoffsäure Salz ein und derselben Base enthält.

Diese Base, welche nach dem Abscheiden aus ihren Salzen mittelst Kali ein dickes, bei längerem Verweilen unter dem Exsiccator allmählig erstarrendes Oel darstellt, ist das Bromchloroxaläthylin $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl Br N}_2$.

Dasselbe ist sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und giebt schön krystallisirende Salze. Ausser dem direct gewonnenen im trocknen Zustand sehr hygroscopischen bromwasserstoffsäuren Salz, wurden erhalten das salzsaure Salz in wasserhaltigen Prismen, das salpetersaure Salz in kleinen krummflächigen Nadeln, das Platinsalz $[\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl Br N}_2, \text{HCl}]$, Pt Cl_4 in schönen Blättern. Sehr charakteristisch ist das Silbersalz $[\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl Br N}_2]_2, \text{NO}_3 \text{ Ag}$. Es entsteht nach kurzer Zeit, wenn wässrige Lösungen der Base mit Silbernitrat versetzt werden, langsamer, wenn eine alkoholische Lösung der Base angewendet wird, weil das Salz sehr schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in ausgezeichnet ausgebildeten, wasserhellen, glasglänzenden Prismen. Auch mit anderen Metallsalzen giebt das Chlorbromoxaläthylin Fällungen; dieselben sind ähnlich denjenigen, welche auch das Chloroxaläthylin giebt.

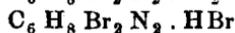
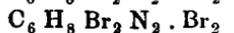
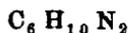
Das Brom in der freien Base scheint entsprechend fest gebunden zu sein wie das Chlor. Von wässrigem und alkoholischem Kali wird sie schwer angegriffen. Beim Destilliren zersetzt sie sich vollständig.

Wird das bromwasserstoffsäure Salz $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl Br N}_2 \cdot \text{HBr}$ in wässriger Lösung mit Brom geschüttelt, so verschwindet die Farbe des letzteren sofort und es fällt ein gelbrother Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform an Schmelzpunkt und Eigenschaften leicht als das oben beschriebene Tetrabromid $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl Br N}_2$

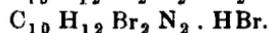
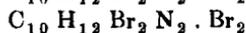
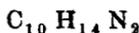
$\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$ identificirt werden konnte, so dass auch durch diese Reaction die aus den analytischen Resultaten abgeleitete Constitutionsformel jenes Körpers ihre vollständige Bestätigung findet.

Die Analogie der hier beschriebenen Halogenderivate des Chloroxaläthylins mit den vom Nicotin bekannten ist auffallend und sie wird es noch mehr, wenn man sich Chlor in dem ersteren durch Brom ersetzt denkt. Man hat dann:

Derivate des Oxaläthylin.



Derivate des Nicotin.



In ähnlicher Weise wie Brom kann Jod mit dem Chloroxaläthylin verbunden werden.

Das Studium der Base nach anderen Richtungen wird fortgesetzt und soll baldmöglichst, namentlich über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel berichtet werden.

306. Ira Rensen: Ueber die Xylolsulfamide.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

In dem 8. Hefte dieser Berichte, welches mir heute zugekommen ist, befindet sich eine Notiz von F. Witting und Jul. Post über die Darstellung isomerer Sulfoxylole. Seit einiger Zeit bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. M. W. Iles mit diesem Gegenstande beschäftigt, und vor vierzehn Tagen haben wir eine Mittheilung über unsere Resultate an die Berichte nach Deutschland abgeschickt. Es lag uns nicht so viel daran die Sulfoxylole für sich zu studiren, als vielmehr das Verhalten derselben gegen Oxydationsmittel genau zu untersuchen; und obwohl wir die Absicht hatten, nebenbei die Sulfoxylole auch zu studiren, sind wir gern bereit von diesem Theile der Untersuchung zurückzutreten.

Seit unserer ersten Mittheilung haben wir gefunden, dass die vollständige Trennung der Xylolsulfamide schwerer ist als es zuerst schien. Aus unserem rohen Produkt haben wir nur drei Körper isoliren können. Einer davon, wie schon angegeben, schmilzt bei 132° ; der zweite bei 110° . Diese beiden sind Derivate vom Isoxylole. Der dritte Körper wurde nicht rein erhalten und wir wissen daher nicht, ob er von dem Paraxylole oder dem Isoxylole herkommt. Dieser dritte Körper entstand in dem von uns untersuchten Fall in viel kleinerer Quantität, als die zwei ersten.

Wir haben das Amid vom Schmelzpunkt 132° für sich und mit Kalk destillirt und in beiden Fällen eine reiche Ausbeute an einem in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körper erhalten. Wir behalten uns die Untersuchung dieses Körpers vor.