

krystallinischen Niederschlag u. s. w.; diese Krystalle erwiesen sich mithin als aus Magnesiumammoniumphosphat bestehend.

Der betreffende Harn, welcher noch starke Phosphorsäurereaktion gab, wurde nach dem Filtriren noch vier Monate stehen gelassen, ohne dass jedoch hierbei eine weitere Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphatkrystallen erfolgte.

Breslau, 8. Januar 1883.

## 20. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Einwirkung des Chlorocyans auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Um das gasförmige Chlorcyan auf Pyrrolkalium einwirken zu lassen, haben wir vermittelst einer Saugpumpe das wohlgetrocknete Gas durch einen Ballon streichen lassen, in welchem die Kaliumverbindung möglichst fein gepulvert in absolutem Aether suspendirt war. Die Flüssigkeit erwärmt sich, so dass Kühlen mit kaltem Wasser nothwendig wird. Man setzt das Einleiten des Gases fort bis der Aether den durchdringenden Geruch des Chlorgases angenommen hat, filtrirt sodann die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit vom gebildeten Chlorkalium ab und destillirt den Aether auf dem Wasserbade.

Der Destillationsrückstand ist eine braun gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Sie wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem zunächst die letzten Spuren Aether übergegangen waren, stieg die Temperatur auf  $130^{\circ}$ . Die Temperatur hob sich ohne einen besonderen Siedepunkt erkennen zu lassen bis auf  $210^{\circ}$ . Wir haben die verschiedenen Fraktionen wiederholt einer sorgfältigen Fraktionirung unterworfen, ohne dass es uns gelungen wäre eine Substanz von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Wir beobachteten stets, dass der kleine im Destillationsgefäss zurückbleibende Rückstand sich beim Erkalten in eine feste krystallinische Masse verwandelte.

Es war vorauszusehn und der Versuch hat es bestätigt, dass bei der Analyse der einzelnen Fraktionen keine Zahlen erhalten werden würden, aus welchen sich eine Formel hätte berechnen lassen.

Die Fraktionen, welche um  $130^{\circ}$  siedeten, enthielten einen grossen Theil des bei der Reaktion regenerirten Pyrrols; alle Fraktionen jedoch der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, nahmen in kurzer Zeit eine gelbbraune Farbe an.

Behandelt man diese Flüssigkeiten mit Silbernitrat, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, so erhält man krystallinische

Niederschläge, welche sich jedoch auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, selbst bei Anwendung grösster Sorgfalt ausserordentlich leicht im Licht zersetzen. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass auch diese Substanzen bei der Analyse keine einer Formel genügenden Zahlen lieferten.

Die unter diesen Umständen bei Seite gestellten Substanzen hatten sich im Verlauf der Sommerferien zum grössten Theil in eine krystallisirte Masse verwandelt. Die Krystalle jeder einzelnen Fraktion wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Alkohol, in welchem sie nahezu unlöslich sind, gewaschen. Auf diese Weise erhielten wir eine Reihe von Fraktionen entsprechend den einzelnen Fraktionen des Liquidums; es waren lange, dünne, weisse Nadeln, welche sich alsbald durch denselben Schmelzpunkt als identisch erwiesen.

Die einzelnen Fraktionen wurden deshalb vereinigt und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz zeigt den Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ . Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel



d. h. derjenigen eines Cyanpyrrols oder Tetrolcyanamids entsprechen:

I. 0.2973 g Substanz gaben 0.7099 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

II. 0.1197 g Substanz entwickelten 32.5 ccm Stickstoff, gemessen bei  $19^{\circ}$  und einem Druck von 746.5 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N_2$
	I.	II.	
C	65.12	—	65.22 pCt.
H	4.72	—	4.35 »
N	—	30.62	30.42 »
	100.46		99.99 pCt.

Trägt man jedoch der Art und Weise Rechnung, in welcher die beschriebene Substanz erhalten wurde, zieht man ferner den hohen Schmelzpunkt in Betracht, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass dieselbe ein Polymeres von  $C_5H_4N_2$  ist. Wir glauben der Wahrheit näher zu kommen, wenn wir für sie die dreifache Formel  $3[C_5H_4N_2]$  annehmen und sie also als ein Tetrolcyanuramid oder Tetrolmelamin auffassen.

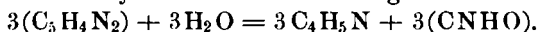
Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab kein Resultat, weil sich die Substanz, obgleich sublimirbar, nicht ohne theilweise Zersetzung verflüchtigt.

Das Tetrolcyanamid, wir wollen es kurz so nennen, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Alkohol. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man es in Form

dünnen Nadeln, welche wie Glaswolle oder Watte erscheinen und sich ausserordentlich schwer pulverisiren lassen.

Es verflüchtigt sich unter Zersetzung oberhalb 300°. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure greifen es nicht an, es bleibt sogar unverändert, wenn man die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure kocht. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine rothbraune Farbe an, welche beim Erwärmen in schwarz übergeht.

Von wässriger Kalilösung wird es weder angegriffen noch gelöst; beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man Pyrrol und wahrscheinlich Cyanursäure im Sinne folgender Gleichung:



Erhitzt man mit ganz concentrirtem, alkoholischem oder mit festem Kali, so erhält man Pyrrol, Kohlensäure und Ammoniak.

Im geschlossenen Rohr mit Chlorwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, verharzt es vollständig.

Seine alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat keine unlösliche Verbindung, während man, wie oben erwähnt, eine solche aus den flüssigen Fraktionen, aus denen es entsteht, erhalten kann.

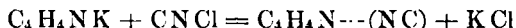
Das Verhalten des Tetrolecyanamids ist ganz analog demjenigen des Diphenylecyanamids, welchem es seiner Constitution nach vollständig entspricht:



In der That ist auch dieses letztere, von Weith<sup>1)</sup> in analoger Weise, d. h. aus Chloreyan und Diphenylamin erhalten, ein Polymeres der Verbindung »C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>«, schmilzt bei 292° und widersteht der Einwirkung siedender Chlorwasserstoffsäure, während es sich mit schmelzendem Kali in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin zersetzt.

Es erscheint nach dem Vorstehenden wahrscheinlich, dass die Flüssigkeit, welche man bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Pyrrolkalium erhält, die einfache Verbindung der Formel C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> enthalte, welche sich alsdann langsam in die beschriebene polymerisirte Verbindung umwandelt.

Es wird sich allerdings die Reaktion nicht so einfach nach der Gleichung



vollziehen, sondern nebenbei secundäre Reaktionen verlaufen, welche zur Entstehung anderer Substanzen Veranlassung geben, welche mit dem Tetrolecyanamid gemischt das Studium des letzteren erschweren.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S43.