

433. G. L. Ciamician und P. Silber: Ueber die Derivate des Pyrocolls.

(Eingegangen am 4. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Brom auf Pyrocoll.

Lässt man Brom auf in Eisessig gelöstes Pyrocoll unter Druck einwirken, so erhält man, ausser kleinen Mengen einer in Eisessig unlöslichen Substanz, ein Gemisch von Monobrom- und Dibrompyrocoll<sup>1)</sup>. Diesen in Eisessig unlöslichen Körper erhält man leicht in grosser Menge bei direkter Einwirkung von Brom auf Pyrocoll. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich schon grosse Mengen von Bromwasserstoff. Man erhitzt das Gemisch beider Körper in geschlossenen Röhren dann noch einige Stunden bei 100° und erhält nach dem Verjagen des überschüssigen Broms ein gelbes, amorphes Pulver. Wir haben letzteres behufs Reinigung wiederholt mit Eisessig gekocht, und zuletzt, als der Eisessig nun mehr schwach gelb gefärbt war, eine kleine Menge (0.4 g) im Rohr mit neuem überschüssigen Eisessig etwa 8 Stunden auf 130° erhitzt. Das früher amorphe Pulver war jetzt in kleine, gelbe Nadeln verwandelt.

Bei den Analysen fanden wir:

|    | Gefunden | Berechnet für C <sub>10</sub> B <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|----|----------|---|
| Br | 64.36    | 63.74 pCt.  |

Das Tetrabrompyrocoll ist ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform und löst sich nur spurenweise in siedendem Eisessig. Auf 250° erhitzt, zersetzt es sich allmählich.

Da die eben beschriebene Methode der Reinigung des Tetrabrompyrocolls zu langwierig ist, und man nur sehr geringe Mengen auf einmal erhalten kann, so haben wir uns direkt des amorphen Pulvers bedient, um zur entsprechenden Dibromcarbopyrrolsäure zu gelangen. Wir kochten dasselbe mit Kalihydrat, bis völlige Lösung erfolgt war, säuerten mit Schwefelsäure an und zogen mit Aether aus. Der ätherische Rückstand wurde dann, nach Neutralisation mit Ammoniak, mit Chlorbaryum versetzt, und die erhaltene weisse Fällung wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Aus dem in glänzenden Blättchen krystallisirenden Barytsalz bekamen wir auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und nachherige Behandlung mit Aether die entsprechende Säure. Aus heissem Wasser, worin sie ziemlich löslich ist, krystallisirt sie in kleinen, leicht gelb gefärbten Täfelchen, die sich in Aether und Alkohol leicht lösen. Auf 100° erhitzt verliert sie nicht an Gewicht; bei 105° tritt jedoch schon völlige Zersetzung ein

<sup>1)</sup> Ciamician e Danesi, Gazz. Chim. Ital. XII, p. 28—42 (1882) und diese Berichte XV, 1082.

(dasselbe Verhalten zeigt auch das Barytsalz). — Wenn auch die bei der Analyse des Barytsalzes sowohl, wie der freien Säure erhaltenen Zahlen nicht völlig mit den theoretischen übereinstimmen, so geht aus ihnen doch zweifelsohne hervor, dass wir es mit der Dibromcarbo-pyrrolsäure zu thun haben.

Oktochlorid oder Perchlorid des Perchlorpyrocolls,  
( $C_{10} Cl_6 (Cl_8) N_2 O_2$ ).

In der oben erwähnten Abhandlung<sup>1)</sup> werden drei Substanzen beschrieben, die man aus dem Pyrocoll durch Einwirken von Phosphorchlorid bei höherer Temperatur erhält. Einer von diesen Körpern hat die Formel  $C_{10} Cl_6 N_2 O_2$  und werde Perchlorpyrocoll genannt, die beiden andern hatten die Formeln  $C_{10} Cl_{10} N_2 O$  und  $C_5 Cl_7 NO$ . Dieser letztere nun, dessen Formel  $C_5 Cl_7 NO$  nur der einfachste Ausdruck seiner Zusammensetzung ist, erschien damals schon von grossem Interesse, da er die Eigenthümlichkeit besass, beim Kochen mit Aetzkali Ammoniak zu entwickeln und sich in eine zerfliessliche, stickstofffreie Säure zu verwandeln. Nach näherer Untersuchung sind wir jetzt berechtigt, diesen Körper als ein Additionsprodukt des Perchlorpyrocolls mit 8 Atomen Chlor zu betrachten; wir glauben, dass ihm in Analogie mit allen übrigen halogenirten Pyrocollderivaten die doppelte Formel  $C_{10} Cl_{14} N_2 O_2$  zukommt, dass er demnach als Oktochlorid oder Perchlorid des Perchlorpyrocolls, [ $C_{10} Cl_6 (Cl_8) N_2 O_2$ ], aufzufassen sei.

Wir schicken, bevor wir die Reaktion beschreiben, die uns zu diesem Resultat führte, einige Angaben über die Darstellung dieses Körpers voraus. Das Perchlorpyrocoll wurde auf bekannte Weise dargestellt. Aus 10 g Pyrocoll erhielten wir 13 g reines Perchlorpyrocoll. 10 g Perchlorpyrocoll geben ferner nach nochmaliger Behandlung mit Phosphorchlorid 6.5 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls. Wir haben überdies beobachtet, dass bei dieser letzten Reaktion sich häufig gleichzeitig mit dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls kleine Mengen der Verbindung  $C_{10} Cl_{10} N_2 O$  bilden, die sich jedoch leicht in folgender Weise von einander trennen lassen. Man löst das Gemisch, das durch Krystallisation aus siedendem Eisessig schon gereinigt worden, in der Kälte in Aether und überlässt die Lösung in einem tiefen Krystallisationsgefäss der freiwilligen Verdunstung. Man erhält so leicht die grossen, würfelförmigen Krystalle des Perchlorids des Perchlorpyrocolls, die sich leicht auf mechanischem Wege von den abgeflachten Prismen der Verbindung  $C_{10} Cl_{10} N_2 O$  trennen lassen. Die kleineren Krystalle, die zurückbleiben, kann man leicht durch wieder-

<sup>1)</sup> Ciamician e Danesi, l. c.

holte Sublimation trennen. Das Perchlorid des Perchlorpyrocolls sublimirt sehr leicht bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur, während der andere Körper erst bei weit höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das  
Perchlorid des Perchlorpyrocolls.

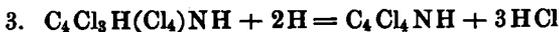
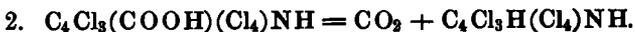
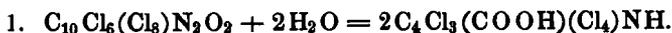
Um über die Constitution dieses Körpers in's Klare zu kommen, haben wir versucht, unter Vermeidung des Austritts von Stickstoff das Chlor theilweise zu eliminiren. Da uns vorher angestellte Versuche gezeigt hatten, dass bei Gegenwart von Alkali der Stickstoff in der Form von Ammoniak entweicht, so versuchten wir die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in saurer Lösung.

Man löst in der Wärme in einer tubulirten, mit Glasstopfen versehenen und mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung stehenden Retorte das Perchlorid des Perchlorpyrocolls in der nöthigen Menge Eisessig, giebt dann soviel Wasser hinzu, bis der Körper eben anfängt wieder herauszufallen und fügt endlich eine genügende Menge Zinkstaub hinzu. Es beginnt sofort eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung grosser Mengen von Kohlensäure. Nachdem man die Flüssigkeit ca. 3 Stunden gelinde erhitzt hat, verdünnt man den Retorteninhalt mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Es geht ein sehr bald im Kühlrohr krystallinisch erstarrendes Oel über. Der neue Körper wird von dem wässrigen Destillat durch Filtration getrennt und letzteres, das noch bemerkenswerthe Mengen des festen Körpers gelöst enthält, wird noch ein zweites Mal mit Wasserdampf destillirt. Aus 6 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhält man so ca. 2 g des neuen Körpers, der sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium leicht durch Umkrystallisiren aus warmem Petroleumäther reinigen lässt. Nach einigem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man farblose Blättchen, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

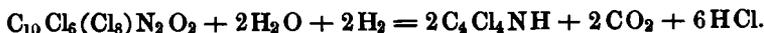
|    | Gefunden |       | Berechnet für $C_4Cl_4NH$ |
|----|----------|-------|---------------------------|
| C  | 23.68    | —     | 23.41 pCt.                |
| H  | 0.93     | —     | 0.49 »                    |
| Cl | —        | 68.94 | 69.27 »                   |
| N  | —        | 7.14  | 6.83 »                    |
|    | 100.64.  |       | 100.00 pCt.               |

Aus den Analysen geht hervor, dass die Verbindung, die aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch Einwirkung des Zinks und der Essigsäure entsteht, der Formel des Tetrachlorpyrrols,  $C_4Cl_4NH$ , entspricht, und wir glauben, dass es in Folge seiner Eigenschaften auch als solches aufgefasst werden muss.

Das Tetrachlorpyrrol schmilzt bei  $110^{\circ}$  unter Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, wenig in Wasser. Das beste Krystallisationsmittel ist warmer Petroleumäther, aus dem es beim Erkalten in manchmal einigen Centimeter langen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist sehr flüchtig und hat einen charakteristischen Geruch, ähnlich dem des Dampfes von Tetrajadpyrrol oder dem einer kochenden Lösung der Trichlorcarbopyrrolsäure; auch an Tribromphenol erinnert er etwas. Das Tetrachlorpyrrol ist überaus veränderlich, nach kurzer Zeit wird es schmutzig braun und in wenig Tagen ist es in eine schwarze verkohlte Masse verwandelt; es verhält sich wie eine schwache Säure; seine wässerige oder verdünnte, alkoholische Lösung röthet blaues Lacmuspapier schwach; es löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien und fällt unverändert auf Zusatz einer Säure wieder heraus. In Ammoniak gelöst, giebt es mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Es widersteht der Einwirkung kochender Salzsäure; von Salpetersäure wird es vollständig oxydirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Tetrachlorpyrrol eine charakteristische Reaction, mit deren Hülfe man die geringsten Spuren davon entdecken kann. Es löst sich in dieser Säure bei gelindem Erwärmen mit intensiv rothbrauner Farbe; fügt man jetzt einige Tropfen Wasser hinzu, so erhält man eine schön violette Färbung; ein Ueberschuss von Wasser erzeugt dagegen eine grüne Fällung (oder Färbung), die sich in Kalihydrat mit intensiv orangegelber Farbe löst. Das Tetrachlorpyrrol widersteht der Einwirkung des Natriumamalgams und des kochenden Kalihydrats mit Zinkstaub. — Die Bildung des Tetrachlorpyrrols aus dem Körper  $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$  berechtigt uns zu der Annahme, dass besagter Körper noch ein Derivat des Pyrrols sei, und wir ihn als Perchlorid des Perchlorpyrocolls aufzufassen haben. Wir denken uns, dass bei der beschriebenen Reaction in der ersten Phase des Processes bei der Einwirkung der verdünnten Essigsäure eine Umwandlung des Perchlorids, des Perchlorpyrocolls in das Tetrachlorid der Trichlorcarbopyrrolsäure,  $C_4Cl_3(COOH)(Cl_4)NH$ , statt hat, und das letztere sofort in Kohlensäureanhydrid und das Tetrachlorid des Trichlorpyrrols zerfalle, welches seinerseits wieder vom nascirenden Wasserstoff in Tetrachlorpyrrol umgewandelt wird.



oder:



Einwirkung von Wasser auf das Perchlorid des  
Perchlorpyrocolls.

Wird das Perchlorid des Perchlorpyrocolls mit Wasser in geschlossenen Röhren auf ca. 130° erhitzt, so zersetzt es sich in Ammoniak, Kohlensäure, Chlorwasserstoff und in einen stickstofffreien Körper, die  $\alpha$ -Dichloracrylsäure, die von Bennet und Hill<sup>1)</sup> aus der Mucochlorsäure erhalten wurde.

Nach dem Erhitzen von 4 g des Körpers  $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$  mit ca. 20 g Wasser während 6 Stunden in geschlossenen Röhren auf 130°, erhält man eine völlig klare Lösung. Beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich ein Gas, das sich leicht als Kohlensäure zu erkennen giebt. Die Flüssigkeit, die mit Aether behandelt wurde, giebt an diesen die  $\alpha$ -Dichloracrylsäure ab, während die wässrige Lösung noch freie Chlorwasserstoffsäure, Salmiak und geringe Spuren eines organischen Körpers, die wir vernachlässigt haben, erhält. — Die Säure, welche nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt und die einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde, hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der von Bennet und Hill beschriebenen  $\alpha$ -Dichloracrylsäure. Sie bildet kleine, in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösliche Prismen; in Benzol und in kaltem Schwefelkohlenstoff dagegen ist sie nur sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 85 bis 86°.

|    | Gefunden |       | Berechnet für $C_3Cl_2H_2O_2$ |
|----|----------|-------|-------------------------------|
| C  | 25.77    | —     | 25.53 pCt.                    |
| H  | 1.61     | —     | 1.42 »                        |
| Cl | —        | 50.09 | 50.35 »                       |

Auch das Baryt- und Silbersalz der von uns erhaltenen Säure besitzen genau die von den beiden englischen Forschern angegebenen Eigenschaften.

Das Barytsalz krystallisirt in Schüppchen, die 1 Molekül  $H_2O$  enthalten, welches sie unter 100° verlieren.

Wasserbestimmung: Gefunden  $H_2O$  3.99; berechnet für  $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$  4.14 pCt.  $H_2O$ .

Barytbestimmung: Gefunden Ba 32.99 pCt.; berechnet für  $(C_3HCl_2O_2)_2Ba$  32.85 pCt. Ba.

Das Silbersalz wurde in Form von langen, feinen Nadeln erhalten, die sich aus Wasser, ohne Veränderung zu erleiden, umkrystallisiren lassen.

Gefunden Ag 43.22; berechnet für  $C_3HCl_2O_2 \cdot Ag$  43.55 pCt. Ag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 655.

Die Umwandlung des Perchlorids des Perchlorpyrocolls durch Wasser in die  $\alpha$ -Dichloracrylsäure kann man durch folgende Gleichung darstellen:



#### Einwirkung verdünnter Essigsäure auf das Perchlorid des Perchlorpyrocolls.

Die Zersetzung, welche das Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch die Einwirkung von Wasser bei  $130^\circ$  erleidet, ist eine zu tiefe, um theoretische Betrachtungen daran knüpfen zu können, obwohl die Bildung einer Säure, die man auf ähnliche Weise aus der Pyroschleimsäure erhält, sehr bemerkenswerth ist.

Wir haben daher die Produkte, die sich bei einer gemässigten Reaktion bilden, wenn man anstatt des Wassers bei  $130^\circ$  eine kochende verdünnte Essigsäurelösung anwendet, näher untersucht.

Man erhitzt in einer Retorte, wie wir das oben schon näher angegeben haben, 5 g Perchlorid des Perchlorpyrocolls, gelöst in der nöthigen Menge Eisessig, und fügt dann zu der kochenden Lösung so viel Wasser, bis eine bleibende Fällung eben einzutreten anfängt. Nach kurzer Zeit macht sich eine reichliche Kohlensäureentwicklung bemerkbar, welcher dann eine Entwicklung von Chlorwasserstoff folgt. Nach ca. vierstündigem Kochen ist keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken; man destillirt den Retorteninhalt aus dem Wasserbade im luftverdünnten Raum und bekommt so einen Rückstand, der aus leicht gelb gefärbten Blättchen besteht. Aus heissem Wasser einige Male umkrystallisirt, erhält man nach dem Abkühlen weisse, nadelförmige, 1 bis 2 cm lange Krystalle, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

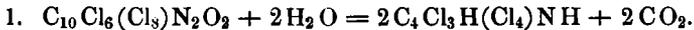
|    |       | Gefunden |      | Berechnet für $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$ |
|----|-------|----------|------|--|
| C  | 28.74 | —        | —    | 28.91 pCt.   |
| H  | 1.11  | —        | —    | 0.60 »   |
| Cl | —     | 42.68    | —    | 42.77 »  |
| N  | —     | —        | 8.67 | 8.43 »   |

Die Formel  $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$  stimmt mit der von Dichlormaleimid oder Dichlorfumarimid überein, und in der That verhält sich der Körper auch wie ein Imid, indem er leicht eine Silber- und eine Argentammoniumverbindung giebt. Mit Kalihydrat gekocht, entwickelt er Ammoniak und verwandelt sich in eine zerfliessliche Säure. Der neue Körper schmilzt bei  $179^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; aus kochendem Wasser, in dem er reichlich löslich ist, krystallisirt er beim Erkalten in langen, weissen Nadeln. Seine wässrige Lösung giebt auf Lacmuspapier eine sehr schwach

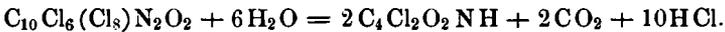
saure Reaktion. Mit Silbernitrat giebt eine wässrige Lösung nach einiger Zeit eine aus kleinen Nadeln bestehende Fällung. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erhält man sofort einen weissen Niederschlag. Die Argentammoniumverbindung ist löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln.

Gefunden Ag 37.60; berechnet für  $C_4Cl_2O_2NAgNH_3$  37.24 pCt.

Die Bildung eines Imids von der Formel  $\text{»}C_4Cl_2O_2NH\text{«}$  aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch die gemässigte Einwirkung des Wassers lässt sich durch folgende Gleichungen erklären:



oder:



Die kleine Menge an Material, über die wir in Folge der langwierigen Darstellung des Pyrocolls verfügten, gestattete uns nicht direkt den Körper  $C_4Cl_2O_2NH$  näher zu studiren; da wir jedoch von der Annahme ausgingen, es mit einem Dichlormaleïn- oder Dichlorfumarimid zu thun zu haben, so haben wir versucht, da keiner dieser beiden Körper bisher bekannt war, sie uns durch Einwirkung von Chlor auf Succinimid darzustellen.

Durch 50 g trockenes Succinimid, das sich in einem Literkolben in einem auf  $160^\circ$  erhitzten Oelbad befindet, lässt man mittelst eines Rohres, das in die geschmolzene Masse taucht, einen langsamen Strom trockenen Chlorgases streichen. Es beginnt sofort eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach circa 20 Stunden unterbricht man das weitere Einleiten. Es ist vortheilhaft, das weisse krystallinische Produkt, das zum weitaus grössten Theil an den Wänden des Kolbens haftet, getrennt von dem geringen geschmolzenen Rückstand zu behandeln, der am Boden des Kolbens eine braune harzige Masse bildet. Man zerbricht vorsichtig den Kolben, behandelt das Sublimat mit Wasser und zieht mit Aether aus. Den Aetherextrakt krystallisirt man aus heissem Wasser um. Die durch das Kochen intensiv gelb gewordene, die Haut stark färbende Lösung setzt nach dem Erkalten eine reichliche aus Nadeln und Blättchen bestehende Krystallisation ab. Es gelingt sehr leicht diese beiden Substanzen von einander zu trennen. Nach 2- bis 3maligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man den in Nadeln krystallisirenden Körper für sich, während der andere in den Mutterlaugen gelöst sich befindet. Der so erhaltene Körper (13 g aus 50 g Succinimid) krystallisirt in weissen, manchmal 10—15 cm langen Nadeln, schmilzt bei  $179^\circ$  und ist in Allem identisch mit der oben beschriebenen aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhaltenen Verbindung.

|    |       | Gefunden |       | Ber. für $C_4Cl_2O_2NH$ |
|----|-------|----------|-------|-------------------------|
| C  | 28.94 | 28.88    | —     | 28.91 pCt.              |
| H  | 1.01  | 0.79     | —     | 0.60 >                  |
| Cl | —     | —        | 42.42 | 42.77 >                 |

Mit Silbernitrat giebt der Körper eine krystallinische Fällung; wenn man seine Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, erhält man die aus kleinen weissen Nadeln bestehende Argentammoniumverbindung:

|    |       | Gefunden |  | Ber. für $C_4Cl_2O_2NNH_3Ag$ |
|----|-------|----------|--|------------------------------|
| Ag | 37.50 | —        |  | 37.24 pCt.                   |
| N  | —     | 9.80     |  | 9.65 >                       |

Die Mutterlaugen, aus denen der oben beschriebene Körper erhalten wurde, enthalten noch einen in Wasser leichter löslichen, in Blättchen krystallisirenden Körper. Um ihn zu gewinnen, behandelt man die Mutterlaugen mit Aether und krystallisirt den Aetherrückstand aus Chloroform um, bis man einen nahezu constanten Schmelzpunkt erhält. Die noch etwas gelblich gefärbte Substanz wird durch Sublimation weiter gereinigt und bildet so grosse, farblose, glänzende, bei  $131^\circ$  schmelzende Blättchen. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie ein Monochlorfumarimid (oder Monochlormaleinimid).

|    |       | Gefunden |  | Ber. für $C_4ClHO_2NH$ |
|----|-------|----------|--|------------------------|
| C  | 36.23 | —        |  | 36.50 pCt.             |
| H  | 1.69  | —        |  | 1.52 >                 |
| Cl | —     | 26.99    |  | 26.99 >                |

Die Verbindung ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und in heissem Chloroform. Mit Silbernitrat giebt sie nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung; mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht sofort ein aus kleinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag. Sie ist flüchtig und ihr Dampf hat einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch. Behandelt man die Verbindung von Neuem mit Chlor in der oben beschriebenen Weise, so erhält man bei  $179^\circ$  schmelzendes Dichlormaleinimid. Wir beabsichtigen das Studium der Einwirkung der Halogene auf das Succinimid unter den verschiedenen Bedingungen fortzusetzen.

#### Einwirkung von Kalihydrat auf das Imid $\text{>C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH<}$ .

Beim Kochen des Imids mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine zerfliessliche Säure. Man setzt das Kochen bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung fort und zieht die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Aether aus. Der Aetherextrakt stellt eine farblose, zähe Flüssigkeit dar, die über Schwefelsäure gestellt fest wird und eine krystallinische, weisse Masse bildet, welche

aber, an die Luft gebracht, sogleich wieder zerfliesst. Die neue Säure ist sehr löslich in Aether und Alkohol, ganz unlöslich dagegen in Benzol, auch in der Wärme. Erhitzt man sie in einem Röhrchen, so erhält man ein Sublimat, das sich verhältnissmässig langsam in Wasser wieder löst. Die wässrige Lösung der neuen Säure giebt mit Silbernitrat eine weisse krystallinische Fällung. Sind die Lösungen verdünnt, so erhält man das Silbersalz in feinen Nadeln. Der Säure kommt die Formel » $C_4Cl_2H_2O_4$ « zu, wie die Analyse des Silbersalzes beweist.

|    | Gefunden | Ber. für $C_4Cl_2O_4Ag_2$ |
|----|----------|---------------------------|
| Ag | 53.77    | 54.14 pCt.                |

Das Silbersalz ist löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. Beim Erhitzen verpufft es sehr lebhaft.

Die Verbindung, die sich aus der Säure  $C_4Cl_2O_4H_2$  beim Erhitzen bildet, ist das entsprechende Anhydrid. Um es zu erhalten, destillirt man die Säure aus einem Retörtchen in einem Kohlensäurestrom. Zu Anfang geht eine wässrige Säurelösung über, später destillirt unter theilweiser Sublimation eine Substanz, die im Hals der Retorte erstarrt und die man weiter durch Sublimation reinigen kann. Sie bildet farblose, bei 119—120° schmelzende Blättchen und ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Wasser löst sie sich langsam, indem sie von Neuem in die Säure übergeht. Bei der Analyse wurde

|    | Gefunden | Berechnet für $C_4Cl_2O_3$ |
|----|----------|----------------------------|
| C  | 28.53    | — 28.74 pCt.               |
| H  | 0.41     | — »                        |
| Cl | — 42.45  | 42.51 »                    |

Das Verhalten und die Zusammensetzung der von uns beschriebenen Säure ähneln so jenem der Dibrommaleinsäure, die man aus der Mucobromsäure<sup>1)</sup> erhält, dass man wohl mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass unsere Verbindung eher eine Dichlormaleinsäure als eine Dichlorfumarsäure sei; aus demselben Grunde glauben wir auch das Imid » $C_4Cl_2O_2NH$ « als Dichlormaleinimid aufzufassen zu müssen.

Wir bemerken hier kurz noch, dass die oben erwähnte zerfliessliche Säure, welche aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch Kochen mit Kalihydrat<sup>2)</sup> erhalten wurde, grösster Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit der oben beschriebenen. Eine Analyse des Körpers, den man durch Sublimation aus der Säure erhält, die seiner Zeit ausgeführt, aber nicht veröffentlicht wurde, gab Zahlen, welche

<sup>1)</sup> Hill, diese Berichte XIII, 736.

<sup>2)</sup> Ciamician und Danesi, l. c.

mit den für das Anhydrid der Dichlormaleinsäure berechneten genügend übereinstimmen.

|   | Gefunden | Berechnet für $C_4Cl_2O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 28.49    | 28.75 pCt.                 |
| H | 0.50     | — »                        |

#### Einwirkung von Wasser auf Dichlormaleinimid.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch gemässigt Einwirken von Wasser sich in Dichlormaleinimid verwandelt. Es blieb also noch übrig zu sehen, ob diese letztere Verbindung mit Wasser unter Druck erhitzt, Dichloracrylsäure gäbe, und ob dieselbe identisch sei mit der auf dieselbe Weise aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls erhaltenen.

Wir erhitzen 2 g Dichlormaleinimid mit 20 g Wasser während circa 8 Stunden auf  $125^\circ$ . Beim Oeffnen der Röhre bemerkten wir eine starke Kohlensäureentwicklung. Den gelb gefärbten, ein wenig ausgeschiedene Kohle enthaltenden Röhreninhalt filtrirten wir und behandelten das sauer reagirende Filtrat mit Aether. Der Aetherextrakt, aus Wasser umkrystallisirt, stellt eine in kleinen Prismen krystallisirende, bei  $85-86^\circ$  schmelzende Säure dar, die alle Eigenschaften der  $\alpha$ -Dichloracrylsäure von Bennet und Hill, und der aus dem Pyrocoll von uns erhaltenen Säure besitzt.

|    | Gefunden | Berechnet für $C_3H_2Cl_2O_2$ |
|----|----------|-------------------------------|
| C  | 25.54    | —                             |
| H  | 1.69     | —                             |
| Cl | —        | 50.00                         |
|    |          | 25.53 pCt.                    |
|    |          | 1.42 »                        |
|    |          | 50.37 »                       |

Das Silbersalz, in den charakteristischen langen feinen Nadeln krystallisirend gab folgende Zahlen:

|    | Gefunden | Ber. für $C_3Cl_2HO_2Ag$ |
|----|----------|--------------------------|
| Ag | 43.48    | 43.55 pCt.               |

In der wässrigen mit Aether erschöpften Flüssigkeit ist es leicht Salmiak nachzuweisen. Die Hauptreaktion geht sicher in folgendem Sinne vor sich:



Die beobachtete Bildung von Chlorwasserstoffsäure ist durch eine Nebenreaktion bewirkt, welche auch wohl der Grund für die oben erwähnte kohlige Ausscheidung ist.

#### Synthese des Tetrachlorpyrrols.

Die leichte Umwandlung des Perchlorids des Perchlorpyrocolls in Dichlormaleinimid brachte uns auf den Gedanken, die umgekehrte

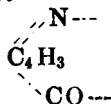
Reaktion, d. h. die Synthese des Tetrachlorpyrrols aus dem Imid, mit Hilfe von Phosphorpentachlorid zu versuchen, was uns auch wirklich auszuführen gelungen ist. Je 3 g Imid wurden mit 12 g Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren während 8 Stunden auf circa  $160^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt derselben, der neben unverändertem Phosphorchlorid aus einer in der Regel roth gefärbten Flüssigkeit besteht, wird in Wasser gegossen und sodann mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht ein schweres Oel von stechendem, an Campher erinnerndem Geruch über, das zum Theil eine halb feste Masse nach längerem Stehen bildet. Der Destillationsrückstand ist gelb gefärbt und enthält ausser ein wenig Harz unverändertes Imid und eine geringe Menge von Dichlormaleinsäure. Das Gesamtdestillat wurde mit Aether behandelt und der Aetherrückstand, der eine ölige, von wenigen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit darstellt, ohne weitere Reinigung und ohne dass wir uns um seine Zusammensetzung weiter gekümmert hätten, in Eisessig gelöst und der Lösung sodann Wasser und Zinkstaub in genügender Menge hinzugefügt. Es beginnt sofort eine lebhafte Reaktion. Nach 2 stündigem gelindem Erhitzen verdünnt man mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Es geht ein Oel über, das im Kühlrohr sofort krystallinisch erstarrt, und das von der Destillationsflüssigkeit getrennt, getrocknet und aus Petroleumäther umkrystallisirt, kleine farblose Blättchen bildet, die bei  $110^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen, und alle Eigenschaften des aus dem Pyrocoll von uns erhaltenen Tetrachlorpyrrols besitzen.

|   | Gefunden | Berechnet für $C_4Cl_4NH$ |
|---|----------|---------------------------|
| C | 23.68    | 23.41 pCt.                |
| H | 0.78     | 0.49 »                    |

Bisher haben wir noch nicht das Chlor aus dem Tetrachlorpyrrol eliminiren können. Wir gedenken das Studium dieses Körpers fortzusetzen.

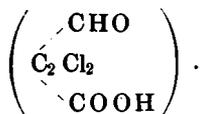
#### Schlussbemerkungen.

Die Resultate vorstehender Uetersuchung können von zwei Seiten aus betrachtet werden. Einmal können sie dazu dienen, die Analogie der Carbopyrrolsäure (resp. ihres Anhydrids) mit der Brenzschleimsäure hervorzuheben, andererseits stellen sie das Pyrrol und seine halogenirten Derivate in direkte Beziehung zum Imid der Maleinsäure (oder Fumarsäure). Das Pyrocoll, welche Strukturformel man ihm auch geben mag, verhält sich wie ein Anhydrid (mit doppelter Formel) der Carbopyrrolsäure, und die Formel



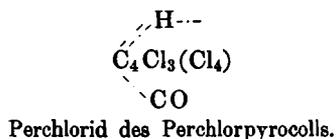
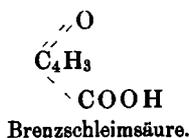
ist fast unabhängig von irgend einer Hypothese.

Es ist bekannt, dass die Brenzschleimsäure durch einen Ueberschuss von Chlor bei Gegenwart von Wasser sich in Mucochlorsäure verwandelt; letztere ist aber nach den Untersuchungen von Hill nichts anderes als der Halbaldehyd der Dichlormaleinsäure:



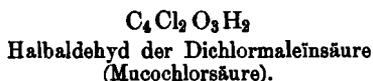
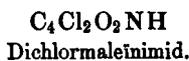
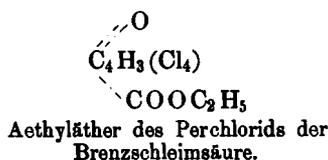
Ferner ist auch von Bennet und Hill bewiesen, dass die Mucochlorsäure mit Kalihydrat sich in  $\alpha$ -Dichloracrylsäure und Ameisensäure spaltet.

Diese Umwandlungen der Brenzschleimsäure haben eine grosse Analogie in der von uns beschriebenen Zersetzungsweise des Pyrocolls, und wir glauben, dass die beifolgende Zusammenstellung dieser Substanzen nicht ohne Interesse sein werde.



?

?



Wir glauben, dass das Malein- oder Fumarimid von grosser Wichtigkeit für die direkte Synthese des Pyrrols ist, und sind damit beschäftigt, dahin zielende Experimente anzustellen.

Roma. Istituto chimico.