

144. G. L. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate
des Succinimids.

(Eingegangen am 12. März.)

1. Bichlormaleïnimid.

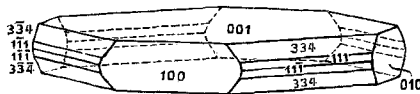
In einer früheren Mittheilung ¹⁾ haben wir eine Reihe von Reaktionen beschrieben, die gestatteten, das Pyrocoll (das Anhydrid der Carbopyrrolsäure) in Bichlormaleïnsäureimid zu verwandeln. Wir erhielten diesen letzteren Körper auch bei der Behandlung des Succinimid mit Chlor. Zur Vervollständigung unserer oben erwähnten Arbeit haben wir noch einige Derivate des Succinimid studirt und theilen hier kurz die erhaltenen Resultate mit. Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Bichlormaleïnimid haben wir beobachtet, dass es, um eine gute Ausbeute zu erzielen, vortheilhaft ist, nicht mehr als 25 g Succinimid auf einmal mit Chlor zu behandeln. Wenn man so in der von uns beschriebenen Weise arbeitet, erhält man 15 g reines Bichlormaleïnimid, entsprechend 52 pCt. der angewandten Substanz. Ueberlässt man eine alkoholische Lösung von Bichlormaleïnimid der freiwilligen Verdunstung, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, die von Hrn. G. La Valle näher untersucht wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit uns das folgende mitzutheilen:

Krystallsystem: trimetrisch.

$$a : b : c = 0.99224 : 1 : 1.59336.$$

Beobachtete Form: (001) (010) (100) (334) (111).

Combination: idem Fig. 1.



Winkel	Berechnet	Gemessen
334 : 334	—	75° 24'
334 : 001	—	59° 29'
334 : 010	52° 38' 34"	52° 23'
001 : 111	66° 9'	66° 19'

»Spaltbarkeit leicht und unvollkommen parallel zu (001). Auf der Fläche (001) sieht man die zweiaxige Interferenzfigur mit sehr kleinem Axenwinkel, so dass sie sich wenig von jener der einaxigen Körper unterscheidet.«

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2388.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bichlormaleïnimid.

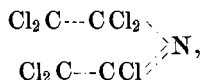
Gelegentlich der Synthese des Tetrachlorpyrrols aus dem Bichlormaleïnimid haben wir erwähnt, dass man bei Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur einen halbfesten Körper erhält, der mit Zink und Essigsäure reducirt Tetrachlorpyrrol giebt. Wir haben denselben jetzt genauer untersucht und geben hier eine kurze Beschreibung. Man erhitzt 4 g Bichlormaleïnimid mit 15 g Phosphorpentachlorid in geschlossenen Röhren während 20—25 Stunden auf circa 200°. Man wirft sodann den Röhreninhalt, der, bis auf wenig unangegriffen gebliebenen Phosphorpentachlorid, flüssig ist, mit Vorsicht in Wasser und destillirt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasserdampf. Der zurückbleibende Destillationsrückstand ist gelb gefärbt und enthält, ausser etwas Harz, unangegriffenes Bichlormaleïnimid und Bichlormaleïnsäure. Das Destillat, das anfangs ölig ist, verwandelt sich beim Erkalten in eine halb feste Masse, die einen stechenden an Campher erinnernden Geruch besitzt, und die vom Wasser durch Ausziehen mit Aether getrennt wird. Behandelt man jetzt einen kleinen Theil des so erhaltenen Körpers mit siedendem Wasser, so bleibt der grösste Theil davon in Gestalt eines schweren Oeles ungelöst, beim Abkühlen jedoch bilden sich in der wässrigen Lösung lange Nadeln, bestehend aus Bichlormaleïnimid, das nicht in Reaktion getreten und bei der Destillation in kleiner Menge mit übergegangen ist. Um daher den neuen Körper von den begleitenden kleinen Mengen von Imid zu trennen, kocht man den ganzen Rückstand von der Aetherbehandlung mit viel Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler und filtrirt nach kurzem Stehen die wässrige Lösung von ungelöst gebliebenem Oel. Man wiederholt diese Behandlung noch einige Male, destillirt die so gereinigte Substanz noch einmal mit Wasserdampf und sammelt dann die festgewordene Masse auf einem Filter, das man über Schwefelsäure zum Trocknen stellt.

Man presst die so erhaltene Masse dann zwischen Fliesspapier ab, um sie von einer geringen Menge eines Oeles, das wir nicht weiter untersucht haben, zu trennen und erhitzt sie durch eine Destillation unter vermindertem Druck. Bei einem Druck von 20 Millimeter siedet der neue Körper constant bei 143—144°. Er bildet eine weisse, opalartige, wachsweiße Masse und schmilzt bei 70—73°. Der Formel C_4Cl_7N entsprechend wurde bei der Chlorbestimmung:

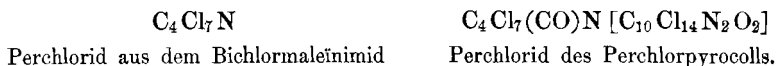
	Gefunden	Berechnet für C_4Cl_7N
Cl	80.12	80.03 pCt.

Das so aus dem Bichlormaleïnimid erhaltene Perchlorid ist sehr löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, auch in siedendem. Mit Kalihydrat gekocht erfolgt keine Lösung,

ebenso wenig eine Entwicklung von Ammoniak; durch verdünnte Essigsäure beim Kochen gelingt es nicht, das Perchlorid in das Bichlormaleinimid zurück zu verwandeln. Verdünnte Essigsäure, sowie Salzsäure und Zinkstaub verwandeln es leicht in Tetrachlorpyrrol. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, siedet es constant, bei 261° (754 mm Druck), zum kleinen Theil zersetzt es sich jedoch unter Entwicklung von Chlor; das Destillat ist leicht gelb gefärbt. Wir glauben, dass der Körper die folgende Constitution besitzt:



welche genügend sein Verhalten erklärt. In seinen chemischen wie physikalischen Eigenschaften ähnelt er sehr dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls, wie man auch beim Vergleichen der Formeln dieser beiden Perchloride ersieht:



3. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Perchlorid $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$ und auf das Tetrachlorpyrrol.

Wie wir oben schon erwähnt haben, verwandelt sich die Verbindung $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$ durch nascirenden Wasserstoff leicht in Tetrachlorpyrrol. Wir haben nun versucht, aus letzterem Körper das Chlor zu eliminiren und in Pyrrol überzuführen. Unsere Versuche haben bisher nicht das gewünschte Resultat gehabt, dennoch glauben wir sie kurz erwähnen zu sollen. — Tetrachlorpyrrol in alkalischer oder in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt oder auch mit Kalihydrat gewöhnlicher Concentration und Zinkstaub gekocht, wirken nicht auf einander ein. Um das Tetrachlorpyrrol überhaupt anzugreifen, muss man eine siedende, fast völlig gesättigte Lösung von Kalihydrat und Zinkstaub anwenden. Man bemerkt alsdann eine Entwicklung von Ammoniak und die Bildung einer leichten Oelschicht. Der Dampf dieser letzteren hat den charakteristischen Geruch des Pyrrols und röthet lebhaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. Nach achtstündigem Kochen, während dessen entsprechend neue Mengen Zinkstaub zugegeben worden waren, verdünnten wir mit Wasser und destillirten mit Wasserdampf. Es ging ein Oel über, das vom Wasser durch Aether getrennt und getrocknet wurde; dasselbe besitzt fast alle charakteristischen Eigenschaften des Pyrrols, ist jedoch dichter als Wasser und enthält noch Chlor. Es ist über alle Maassen unbeständig, so dass es uns nicht möglich war, dasselbe auch unter vermindertem Druck zu destilliren, ohne dass es sich nicht sogleich beim

gelisten Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure vollständig zersetzt hätte.

Beim Behandeln des Perchlorids C_4Cl_7N mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man eine rothbraune harzige Masse, die allem Anschein nach »Pyrrrolroth« ist.

4. Einwirkung von Brom auf Succinimid.

Kisielinski¹⁾ erhielt beim Einwirken von Brom auf Succinimid Monobromfumarimid und einen bei 225^0 schmelzenden Körper, den er als Bibromsuccinimid auffasste. Da wir bei Einwirkung von Chlor auf Succinimid das Dichlormaleinimid²⁾ ausser dem Monochlorfumarimid erhalten hatten, so haben wir für nöthig erachtet, den für Kisielinski beschriebenen Körper von Neuem uns darzustellen, um so mehr als derselbe nur eine Brom- und Stickstoffbestimmung ausgeführt, die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs dagegen unterlassen hat, während in vorliegendem Falle gerade die Bestimmung des letzteren ausschlaggebend ist. Unsere Versuche haben unsere Zweifel bestätigt, denn die von Kisielinski dargestellte, bei 225^0 schmelzende Verbindung ist in der That nichts anders als Bibrommaleinimid.

Um diesen Körper zu erhalten, ist es nicht nöthig, das Succinimid mit Brom in geschlossenen Röhren zu erhitzen. Wir verfahren in folgender Weise. Wir liessen mit Hülfe einer kleinen Hahnbürette die berechnete Menge Brom (25 g) auf das in einem Kölbchen befindliche Succinimid (10 g) tropfen. Das Kölbchen befand sich in einem auf ca. 160^0 erwärmten Oelbade. Es entwickelte sich sofort Bromwasserstoffsäure und in ca. 1 Stunde war die Operation beendigt. Der Kölbcheninhalt bildet nach dem Erkalten eine braune krystallinische Masse; an den Wänden befindet sich ein wenig Sublimat. Wir digerirten die gepulverte Masse während einiger Stunden mit ca. $\frac{1}{2}$ L Wasser, filtrirten und wuschen wiederholt aus. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde einige Male aus heissem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt und so völlig rein erhalten. Aus 10 g Succinimid erhielten wir 6 g von diesem Körper. Die Analyse beweist, dass der Körper wirklich die Zusammensetzung des Bibrommaleinimids ($C_4Br_2O_2NH$) hat.

	Gefunden		Berechnet für	
	Ciamician u. Silber	Kisielinski	$C_4Br_2O_2NH$	$C_4Br_2H_2O_2NH$
C	18.81	—	18.82	18.68 pCt.
H	0.51	—	0.39	1.17 »
Br	—	62.2	62.74	62.26 »
H	—	5.4	5.49	5.45 »

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wissenschaften 74; II. Abth., 561.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2388.

Das Bibrommaleinimid bildet leicht gelbgefärbte, bei 225° schmelzende Krystalle und besitzt alle von Kisielinski schon angegebenen Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder herausfällt. In kaltem Wasser ist es unlöslich und auch in siedendem löst es sich nur in geringer Menge. Bei langsamer Verdunstung einer alkoholischen Lösung erhält man wohlausgebildete Krystalle, die sich ebenfalls bilden, wenn man statt des Alkohol Aceton verwendet. Hr. G. La Valle untersuchte dieselben näher und theilt uns Folgendes mit:

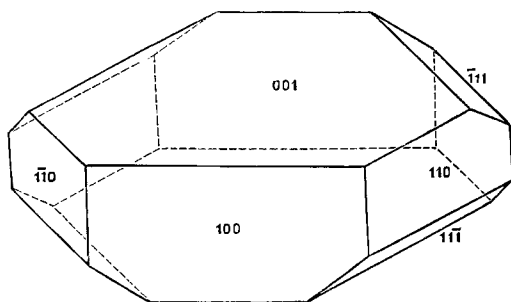
Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.434208 : 1 : 0.964913.$$

$$\gamma = 119^{\circ} 59'.$$

Beobachtete Formen: (100) (001) (110) (111).

Combination: (100) (001) (110) (111), (100) (110) (111), Fig. 2.



Winkel	Berechnet	Gemessen
110 : 100	—	$51^{\circ} 10'$
100 : 001	—	$60^{\circ} 1'$
001 : 111	—	$56^{\circ} 55'$
110 : 001	$71^{\circ} 44' 16''$	$71^{\circ} 30'$
110 : 111	$51^{\circ} 20' 44''$	$51^{\circ} 30'$

Spaltbarkeit leicht und vollkommen, parallel zu (001).

Ebene der Optischenaxen (010). Erste Mittellinie normal zur Fläche (001), positiv.

Unmerklich geneigte Dispersion $\rho < \gamma$.

Unter den aus Aceton erhaltenen Krystallen fanden sich Zwillinge mit der Zwillingsaxe normal zu (001).

Die bei der Behandlung des Rohprodukts mit Wasser erhaltene Lösung, die durch Filtriren vom Bibrommaleinimid getrennt worden war, wurde mit Aether behandelt. Es wurde ein krystallinischer, in

Alkohol, Chloroform und Eisessig löslicher Körper erhalten. Derselbe schmilzt, nachdem er wiederholt krystallisiert und zuletzt sublimiert wurde, bei 150.51° , und entspricht in seinen Eigenschaften dem Monobromfumarimid, das von Kisielinski erhalten und von ihm näher beschrieben wurde.

Die wässrige Lösung, von der Behandlung mit Aether herrührend, die nach den Beobachtungen von Kisielinski Fumarsäure enthalten soll, wurde von uns nicht näher untersucht, da unsere Versuche nur den Zweck hatten, die Constitution der bei 225° schmelzenden Substanz festzustellen.

5. Einwirkung von Kalihydrat auf Bibrommaleinimid.

Wir haben die Einwirkung von Kalihydrat auf die bei der Reaktion von Brom auf Succinimid erhaltene Verbindung untersucht, in der Hoffnung, die Kekulé und Hill'sche Bibrommaleinsäure zu erhalten, um so, nachdem die Constitution dieses Bibromimids festgestellt, noch die letzten Zweifel über die Natur des bei Zersetzung des perchlorirten Perchlorpyrocolls sich bildenden Dichlorimids, das wir auch bei Behandlung des Succinimids mit Chlor erhalten haben, aufzuheben. Wir kochten das bei 225° schmelzende Bibromimid mit wässrigem Kalihydrat bis die Entwicklung von Ammoniak aufgehört, säuerten mit Schwefelsäure an und zogen mit Aether aus.

Beim Verdunsten des Aetherauszugs erhielten wir eine ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit fest wurde, und nichts anderes war als Bibrommaleinsäure, von Kekulé aus der Bernsteinsäure, von Hill aus der Pyroschleimsäure früher erhalten. Wenn man sie in einem Kohlensäurestrom destilliert, so erhält man das entsprechende Anhydrid, das durch Sublimation noch weiter gereinigt wird. Es ist löslich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff und schmilzt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hill¹⁾ bei $114-115^{\circ}$.

	Gefunden		Ber. für $C_4Br_2O_3$
C	18.72	—	18.75 pCt.
H	0.18	—	— »
Br	—	62.41	62.50 »

Bei der Behandlung des Anhydrids mit Wasser geht dasselbe langsam in die Säure wieder über. Bei freiwilligen Verdunsten einer solchen Lösung erhält man bei 123.25° schmelzende Krystalle. Hill giebt den Schmelzpunkt der Bibrommaleinsäure bei $120-125^{\circ}$ an.

Das Barytsalz, in rhombischen Tafeln krystallisirend, enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2BaO_4 + 2H_2O$
Ba	30.59	30.79 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 734.

Das Silbersalz, in kleinen Prismen krystallisirend, ist wenig löslich in Wasser. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen sehr stark.

Da wir nun gezeigt haben, dass das Bibromimid, welches man bei Behandlung des Succinimids mit Brom erhält, Bibrommaleinimid ist, so glauben wir mit Sicherheit annehmen zu können, dass das aus Pyrocoll erhaltene Bichlorimid, das identisch ist mit dem bei Einwirkung von Chlor auf Succinimid entstehenden, Bichlormaleinimid sei und dass die entsprechende Säure die Bichlormaleinsäure sei.

Roma. Istituto chim., 15. Dicembre 1883.

145. Emil Fischer und Otto Hess: Synthese von Indol-derivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die aus Brenztraubensäure und Methylphenylhydrazin entstehende Säure $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \vdots \\ CH_3 \end{array} \text{---} N : C \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \searrow COOH \end{array}$ erleidet, wie früher¹⁾ angegeben

wurde, beim Erwärmen mit Salzsäure eine eigenthümliche Veränderung. Sie zerfällt gerade auf in Ammoniak und eine neue Säure $C_{10}H_9NO_2$.



Wir haben diesen merkwürdigen Vorgang genauer untersucht und gefunden, dass die neue Säure ein Derivat des Indols ist. Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Kohlensäure und verwandelt sich in die schwach basische Verbindung C_9H_9N . Letztere ist in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Indol ausserordentlich ähnlich.

Durch Oxydation lässt sich daraus eine Verbindung $C_9H_7NO_2$ gewinnen, welche unzweifelhaft Methylpseudoisatin, $C_6H_4 \begin{array}{c} \swarrow CO \\ N \\ \searrow CO \end{array}$ ist.



Auf Grund dieser Beobachtungen geben wir der Base C_9H_9N die aufgelöste Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \swarrow CH \\ N \\ \searrow CH \end{array}$ und betrachten sie als Methylindol,



¹⁾ E. Fischer und Fr. Jourdan, diese Berichte XVI, 2245.