

die Reinigung des Endproduktes schon mit mehr Schwierigkeiten verknüpft. Der Schmelzpunkt befindet sich bei  $163^{\circ}$  C., wobei theilweise Zersetzung der Substanz eintritt. Das Aussehen und die übrigen Eigenschaften sind denen der  $\beta$ -Naphtolverbindung entsprechend ähnlich.

0.2327 g Substanz gab 0.5929 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}O_6$
C	69.50	69.84 pCt.
H	4.86	4.76 »

Die Bildung dieser beiden Naphtolverbindungen erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf  $120$ – $130^{\circ}$  C. Auf diese Weise dargestellt, ist es indessen äusserst schwierig, die Körper von freier Oxalsäure zu trennen.

Victoria University, Manchester.

**412. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf Pyrrol.** (Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In gegenwärtiger Mittheilung geben wir einen kurzen Abriss unserer bisher noch nicht ganz vollendeten Untersuchung über die Einwirkung des unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalis auf Pyrrol. Indem wir hier nur die bemerkenswerthesten Thatsachen erwähnen, behalten wir uns für eine spätere ausführlichere Mittheilung eine genaue Beschreibung unserer Versuche vor und werden hierbei dann auch auf die theoretischen Folgerungen, die sich für die Constitution des Pyrrols ergeben, zurückkommen.

Das von uns angewandte unterchlorigsaure Natron war aus frischem Chlorkalk durch Zersetzung mit Soda dargestellt. Die Lösung war in der Weise verdünnt, dass sie 50 g wirksames Chlor in einem Liter enthielt. 10 g Pyrrol wurden in einem halben Liter dieser Lösung, die noch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, allmählich und unter längere Zeit fortgesetztem Schütteln eingetragen. Die Lösung erwärmt sich beträchtlich, nimmt nach kurzer Zeit eine braune Färbung an und es scheidet sich eine geringe Menge Kohle aus. Die so erhaltene Flüssigkeit, die einen beissenden Geruch besitzt, wurde nach Stehen über Nacht mit Wasserdampf destillirt. Es geht ausser bemerkenswerthen Mengen von Ammoniak ein in Wasser zum Theil zu Boden sinkendes Oel über, dasselbe besteht aus einem Gemisch von unangegriffen gebliebenem Pyrrol und gechlorten Pyrrolen, auf

die wir in unserer späteren Mittheilung zurückkommen wollen. Der Rückstand von der Destillation wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und einer weiteren Behandlung mit Wasserdampf ausgesetzt. Es destillirt jetzt ein im Kühlrohr erstarrendes Oel, das, in geeigneter Weise gereinigt, alle Eigenschaften des Tetrachlorpyrrols zeigt. Aus Petroleumäther krystallisirt, bildet es farblose, bei 110° schmelzende Blättchen, welche die charakteristische Schwefelsäure-reaktion<sup>1)</sup> geben. Der Rückstand von der Behandlung mit Wasserdampf wird behufs Trennung von etwas kohligter Ausscheidung zunächst filtrirt und sodann mit Aether ausgeschüttelt. Es gelingt auf diese Weise ein Oel zu erhalten, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fest wird, das jedoch, an die Luft gebracht, sofort wieder zerfließt. Zur Reinigung haben wir dieses Oel in einem Strom von Kohlensäure destillirt. Im Anfang erhält man eine Flüssigkeit, die letzten Destillate erstarren jedoch krystallinisch im Hals des Retörtchens. Dieselben werden zwischen Fliesspapier gepresst, nochmals destillirt und zuletzt zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Man erhält so farblose, bei 119—120° schmelzende Blättchen, die in Allem mit den Eigenschaften des Bichlormaleinsäureanhydrids übereinstimmen.

0.4164 g Substanz gaben 0.4390 g Kohlensäure und 0.0166 g Wasser.

0.4128 g Substanz gaben 0.7080 g Chlorsilber.

	In 100 Theilen gefunden		Ber. für C <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	28.75	—	28.74 pCt.
H	0.44	—	— »
Cl	—	42.43	42.51 »

Der in Rede stehende Körper löst sich erst nach einiger Zeit in Wasser, die Lösung ist sauer und das aus derselben erhaltene Silbersalz besitzt alle Eigenschaften des von uns früher<sup>2)</sup> beschriebenen bichlormaleinsäuren Silbers. — Die Flüssigkeit, die zuerst bei der Darstellung des Bichlormaleinsäureanhydrids übergeht, enthält ausser der Bichlormaleinsäure oft noch eine andere gechlorte, schon bei niedriger Temperatur schmelzende Säure; es scheint, dass dieselbe bei Anwendung concentrirterer Lösungen von unterchlorigsaurem Natron sich in grösserer Menge bildet. Unter den von uns angegebenen Bedingungen wird das Pyrrol durch unterchlorigsaures Natron also hauptsächlich umgewandelt einerseits in gechlorte Pyrrole, andererseits in Bichlormaleinsäure und Ammoniak.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2391.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2396.

In gleicher Weise, wie eben beschrieben, haben wir die Einwirkung von unterbromigsauerm Kali auf Pyrrol versucht. Die von uns verwendete Lösung enthielt 50 g Brom in Form von unterbromigsauerm Kali in einem Liter. In einen halben Liter dieser Lösung, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, wurden 10 g Pyrrol unter längere Zeit fortgesetztem Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit nimmt anfangs eine braune Färbung an, setzt nach einiger Zeit eine geringe Menge kohligter Ausscheidung ab und die Lösung wird dann hellgelb. Eine Erwärmung ist nicht zu bemerken. Nach dem Stehen über Nacht haben wir den Kolben mehrere Stunden am aufstehenden Kühler über freiem Feuer erhitzt. Bei der Aufarbeitung verfahren wir genau wie oben beschrieben. Wir destillirten das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und erhielten so ein Oel, das ausser unverändert gebliebenem Pyrrol wahrscheinlich auch Bromverbindungen enthält. Beim Ansäuern des Destillationsrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaliger Behandlung mit Wasserdampf gehen bemerkenswerthe Mengen von Brom über. Der Rückstand wird jetzt mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung enthält einen krystallinischen, leicht gelb gefärbten Körper; derselbe lässt sich leicht reinigen durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser und aus Alkohol. Aus 10 g Pyrrol erhält man so 2.5 g von diesem bei 225° schmelzenden Körper, derselbe besitzt alle Eigenschaften des von uns jüngst<sup>1)</sup> untersuchten Bibrommaleinimids. Die Analyse ergab:

1.2430 g Substanz gaben 0.8596 g Kohlensäure und 0.0554 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2O_2NH$
C	18.86	18.82 pCt.
H	0.49	0.39 »

Die Mutterlaugen vom Bibrommaleinimid wurden auf dem Wasserbade eingeeengt und, nachdem von den noch sich ausscheidenden geringen Imidmengen die letzte Lauge getrennt war, wurde dieselbe über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne gebracht. Seinem ganzen Verhalten nach besteht dieser Rückstand wahrscheinlich aus Bibrommaleinsäure.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass bei der Einwirkung von unterbromigsauerm Kali auf Pyrrol das letztere hauptsächlich in Bibrommaleinimid verwandelt wird.

Wir haben ferner noch das Studium der Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd unternommen und behalten uns vor, über diese Versuche sobald als möglich zu berichten.

Roma, Istituto chimico, 19. luglio 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 556.