

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle wurde sie in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln oder Spiessen gewonnen, die je nach der Dicke der Krystalle mehr oder minder grünlich gelb gefärbt erschienen und bei 135 — 136° schmolzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Ber. für $C_{17}H_{13}O_2N_2$	Gefunden
C 73.91	73.88 pCt.
H 4.35	4.52 »

Die Base ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in gelben Flocken ab.

Ueber das aus dieser Verbindung gewonnene *m*-Oxzbenzyliden-Lepidin und dessen Reductionsproduct, sowie über das Reductionsproduct des *o*-Oxybenzyliden-Lepidins werden wir in kurzem berichten.

253. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber die Bildung der beiden isomeren Tetrabromide des Pyrrolylens.

(Eingegangen am 10. April.)

In einer im verflossenen November der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass, entgegen den Aeusserungen der HHrn. Grimaux²⁾ und Cloëz, aus den Beobachtungen von Ciamician und Magnaghi³⁾ mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass das Pyrrolylen (oder Erythren) bei Behandlung mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide zu geben im Stande ist.

Zur endgiltigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der beiden Pyrrolylentetrabromide bei der Absorption des aus dem Erythrit erhaltenen Kohlenwasserstoffs durch Brom haben wir die Versuche von Ciamician und Magnaghi wiederholt, und zwar unter Vermeidung jeder Erwärmung des Gemenges der beiden Bromide, da Grimaux und Cloëz nachgewiesen haben, dass bei der Destillation das höher schmelzende Pyrrolylentetrabromid sich in das niedriger schmelzende verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3061.

²⁾ Bull. soc. chim. 48, 31.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2079 und XIX, 569.

Die erhaltenen Bromide wurden daher mittelst eines Luftstromes in der Kälte vom überschüssigen Brom befreit und schliesslich über Aetzkalk gestellt. Zur Abscheidung des Henninger'schen Tetrabromides (Schmp. 118—119°) wurde die halb feste Masse mit Petroläther behandelt, worin der Henninger'sche Körper fast unlöslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine ölige, nach Campher heftig riechende Flüssigkeit, welche in einer Mischung von Schnee und Kochsalz krystallinisch erstarrt. Ueberlässt man die feste Masse sich selber, durch längere Zeit in einem kalten Zimmer, so schmilzt sie dann nicht mehr bei Handwärme und kann leicht durch Abpressen zwischen Fliesspapier von einer öligen Substanz, die den Schmelzpunkt der reinen Verbindung wesentlich erniedrigt, befreit werden. Die so erhaltene feste, blendend weisse Krystallmasse wurde in Petroläther gelöst, um sie von einer kleinen Menge des Henninger'schen Tetrabromides zu befreien, und aus der abfiltrirten Lösung scheiden sich beim langsamen Eindunsten die von Ciamician und Magnaghi beschriebenen farblosen Tafeln, die bei 38—39°¹⁾ schmelzen, ab.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass das Pyrrolylen mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide geben kann. Wir wollen allerdings nicht verhehlen, dass die beiden isomeren Verbindungen nicht immer in gleichen Mengen gebildet werden, wodurch die Angaben der HHrn. Grimaux und Cloëz eine Erklärung finden könnten. Wir haben das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid in geringerer Menge als Ciamician und Magnaghi erhalten.

Es ist uns ferner nothwendig erschienen, nachzusehen, ob beim Einhalten der von Ciamician und Magnaghi angegebenen Bedingungen die Verwandlung des höher schmelzenden in das niedriger schmelzende Tetrabromid in solcher Menge stattfinden könnte, um die Bemerkungen der HHrn. Grimaux und Cloëz zu rechtfertigen.

Vor Allem haben wir uns überzeugt, dass der Henninger'sche Körper bei längerem Erhitzen mit einem Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenem Rohr auf 100° sich nicht in das isomere Tetrabromid verwandelt. Ferner haben wir das bei 118—119° schmelzende Tetrabromid im luftverdünnten Raume destillirt; bei ungefähr 6 cm Druck siedet es constant bei 180—181°, und das feingepulverte Destillat giebt beim Auslaugen mit Petroläther nur ganz unbedeutende Mengen des bei 38—39° schmelzenden Isomeren an diesen ab. Ciamician und Magnaghi haben dagegen bei der Destillation des flüssigen, in Petroläther leicht löslichen Antheils ihres Productes bei

¹⁾ Ciamician und Magnaghi fanden den Schmelzpunkt 39—40°, Grimaux und Cloëz geben 37.5° als Schmelzpunkt der Verbindung an.

vermindertem Drucke¹⁾ fast ausschliesslich das neue Tetrabromid erhalten, und nur die letzten Antheile des Destillates enthielten den bei 118—119° schmelzenden Körper, der offenbar in Folge einer unvollständigen Trennung bei Behandlung des Rohproductes mit Petroläther, als darin nicht vollständig unlöslich, mit in Lösung übergegangen war.

Somit erweisen sich alle Bemerkungen der HHrn. Grimaux und Cloëz über die Arbeit von Ciamician und Magnaghi als nicht stichhaltig; erstens weil das Pyrrolylen mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide zu geben im Stande ist, dann aber auch, weil überhaupt beim Arbeiten nach den von Ciamician und Magnaghi angegebenen Bedingungen die Verwandlung des bei 118—119° schmelzenden in das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid nicht in dem Maasse erfolgen konnte, um die von diesen Chemikern erhaltenen Mengen desselben zu erklären. Hiermit soll selbstverständlich nicht die Umwandlung der beiden isomeren Pyrrolylentetrabromide durch Distillation bestritten werden, wir wollen durch das Gesagte nur darauf aufmerksam machen, dass diese interessante, offenbar von der Temperatur abhängige Ueberführung des Henninger'schen Tetrabromides in die von Ciamician und Magnaghi entdeckte isomere Verbindung beim Destilliren unter vermindertem Drucke in nur sehr geringer Menge stattfindet.

Zum Schlusse müssen wir noch hervorheben, dass nach unseren Beobachtungen das Henninger'sche Tetrabromid, der Angabe Ciamician's und Magnaghi's entsprechend, sich bei 118—119° verflüssigt.

Wir haben im Laufe der hier beschriebenen Versuche grössere Mengen des Henninger'schen Bromderivates dargestellt und haben Hrn. Prof. Panebianco aufgefordert, dasselbe krystallographisch zu untersuchen, da das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid schon vor einigen Jahren von Hrn. G. La Valle krystallographisch bestimmt wurde²⁾.

Die beim langsamen Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle gaben bei der Messung folgende Resultate³⁾:

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2.63485 : 1 : 2.333815$$

$$\beta = 80^{\circ} 55'.$$

¹⁾ Grimaux und Cloëz sagen in ihrer Abhandlung: »... mais en voulant purifier le tetrabromure d'érythrène par distillation ils (Ciamician und Magnaghi) ont rencontré un corps fusible à 39—40°...«, so dass es den Anschein haben könnte, als ob es sich um das bei 118—119° schmelzende Tetrabromid gehandelt hätte, was unrichtig ist.

²⁾ Diese Berichte XIX, 572.

³⁾ Die ausführliche diesbezügliche Abhandlung ist in der von Hrn. Prof. R. Panebianco herausgegebenen Zeitschrift: »Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana II, 33« nachzulesen.

Die gemessenen Winkel sind die folgenden:

$$001 : 100 = 80^{\circ} 55'$$

$$001 : 111 = 65^{\circ} 11'$$

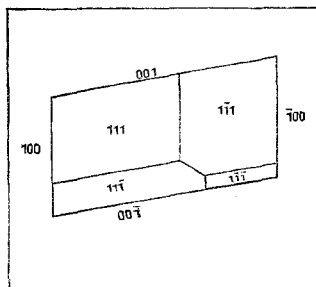
$$001 : \bar{1}11 = 70^{\circ} 45' \left. \vphantom{001 : \bar{1}11} \right\} 70^{\circ} 56.5'$$

$$00\bar{1} : 11\bar{1} = 71^{\circ} 8'$$

$$100 : 111 = 67^{\circ} 24'$$

$$111 : \bar{1}11 = 39^{\circ} 28'$$

$$100 : 11\bar{1} = 73^{\circ} 20'$$



Aus den Winkeln $001 : 100$, $001 : 111$, $100 : 111$ lassen sich die oben angeführten Constanten und die folgenden Werthe berechnen:

$$001 : \bar{1}11 = 70^{\circ} 46'$$

$$111 : \bar{1}11 = 38^{\circ} 47'$$

$$100 : 11\bar{1} = 73^{\circ} 49'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach (100).

Ebene der optischen Axen parallel zu (010).

Eine Bisectrix des Winkels der optischen Axen ist für mittlere Strahlen fast normal zu (001).

Der Winkel der optischen Axen beträgt, in Oel und in einer zu (001) parallelen Platte gemessen, ungefähr 99° .

Wir wollen zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, dass wir, wie der eine von uns schon hervorgehoben hat, die Ursache der Isomerie der beiden Tetrabromide derjenigen der Isomerie der Traubensäure und der inactiven Weinsäure an die Seite stellen möchten, und das um so mehr, da in der letzten Zeit Otto und Rössing¹⁾ und Hjelte²⁾ bei den symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren gefunden haben, dass die höher schmelzenden Isomeren sich bei der Destillation in die niedriger schmelzenden verwandeln. — Die Frage nach der Ursache der Isomerie der beiden Pyrrolylentetrabromide wird ihre Lösung wahrscheinlich durch die Verwandlung der beiden Verbindungen in die entsprechenden vierwerthigen Alkohole finden; wir haben zu diesem Zwecke einige Versuche mit essigsäurem Silber angestellt, stehen jedoch vor der Hand von einer Veröffentlichung derselben ab, da Grimaux und Cloëz diesbezügliche Versuche angekündigt haben.

Wir erinnern schliesslich noch daran, dass auch die Isomerie der beiden Piperyletentetrabromide sehr wahrscheinlich in ähnlicher Weise

¹⁾ Diese Berichte XX, 2736.

²⁾ Diese Berichte XX, 3078.

zu deuten ist, da der Eine ¹⁾ von uns mit Hülfe der Raoult'schen Methode die Moleculargrösse des Hofmann'schen Piperylentetrabromides bestimmt und somit nachgewiesen hat, dass auch in diesem Falle die beiden Tetrabromide isomere und nicht polymere Verbindungen sind.

Padua, Istituto Chimico della R. Università, 4. März 1888.

254. Theodor Wilm: Zum chemischen Verhalten des Kaliumplatinocyanürs.

(Eingegangen am 10. April.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige Resultate mitzutheilen, welche ich seit Erscheinung meiner ersten Notiz über Haloïdadditionsproducte an Kaliumplatinocyanür ²⁾ erhalten habe.

Wie früher Chlor und Brom habe ich noch andere Agentien auf Gmelinsalz ³⁾ einwirken lassen in der Voraussetzung, den Chlor- und Bromadditionsproducten correspondirende Verbindungen zu gewinnen; solcherlei Agentien waren: Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd, Wasserstoffsperoxyd zusammen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, ferner diese mit Wasserstoffsperoxyd und endlich der galvanische Strom.

In den meisten Fällen habe ich anfangs Verbindungen erhalten, welche ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften nach sich wenig oder gar nicht von den bereits beschriebenen Chlor- oder Bromproducten unterschieden. Die analytischen Resultate konnten über die eigentliche Natur der entstandenen Körper keine Gewissheit geben, da bei dem hohen Moleculargewicht derselben, verglichen mit dem geringen Gehalt an dem ihnen vermeintlich zugeschriebenen Additionsbestandtheil, der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung der einzelnen Producte die Grösse der Versuchsfehler umfasste.

Ich muss ferner meine in einer der Sitzungen des Jahres 1887 der russischen chemischen Gesellschaft mitgetheilten Resultate berichtigen, zufolge deren es mir gelungen, die den Chlor- und Bromadditionsproducten entsprechenden Verbindungen mit Salpetersäure,

¹⁾ G. Magnanini, Gazz. chim. XVI, 390. — Diese Berichte XX, 103 R.

²⁾ Diese Berichte XIX, 959 ff.

³⁾ Der Kürze wegen sei dieser Ausdruck auch im Folgenden für das längere Wort »Kaliumplatinocyanür« angewandt.