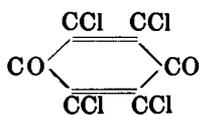


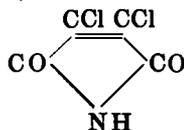
**9. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate
des Maleinimids.**

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Pyrrolderivate haben wir wiederholt darauf hingewiesen, dass viele dieser Körper sich mit grosser Leichtigkeit in Bichlor- oder Dibrommaleinimid verwandeln lassen, und der Eine¹⁾ von uns hat vor kurzem gezeigt, wie sehr diese Oxydationsvorgänge an die Verwandlungen vieler aromatischer Substanzen in gechlorte und gebromte Chinone erinnern. Die Analogie des Chloranils und des Bromanils mit dem Bichlor- und Bibrommaleinimid ist thatsächlich nicht nur in der Aehnlichkeit ihrer Formeln begründet,



Chloranil



Bichlormaleinimid

sondern entspricht auch dem chemischen Verhalten dieser Körper.

Ohne hier auf die diesbezüglichen schon bekannten Thatsachen näher einzugehen, wollen wir einige der von uns angestellten Versuche anführen, welche den Zweck haben diese Analogien besonders hervortreten zu lassen. Wir werden im Laufe unserer Untersuchungen das Verhalten der halogenirten Derivate des Maleinimids in allen denjenigen Reactionen prüfen, welche für das Chloranil und für das Bromanil bekannt geworden sind, und beschränken uns vorläufig in der vorliegenden Mittheilung darauf, über einige Versuche, die wir mit dem von uns vor einigen Jahren entdeckten Bichlormaleinimid angestellt haben, zu berichten.

Einwirkung des Kaliumnitrites auf das Bichlormaleinimid.

J. U. Nef²⁾ hat durch Einwirkung der Alkalinitrite auf das Chloranil die Alkalisalze der Nitranilsäure erhalten, es lässt sich nun diese interessante Reaction mit grösster Leichtigkeit auf das Bichlormaleinimid anwenden.

Versetzt man eine wässrigalkoholische Lösung von Bichlormaleinimid (5 g Imid in 75 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser) mit (15 g) Kaliumnitrit und erwärmt auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und unter Gasentwicklung scheidet sich ein fester,

¹⁾ G. Ciamician: Il pirrolo ed i suoi derivati. Monografia 1887. Memorie della R. Acc. dei Lincei [4] IV, 274.

²⁾ Diese Berichte XX, 2028.

pulverförmiger Körper aus, welcher sich am Boden des Kölbchens absetzt. Nach viertelstündigem Erwärmen lässt die Gasentwicklung nach, und der von der abgekühlten Flüssigkeit abfiltrirte feste Körper wird wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend, aus 5 g Imid wurden 3.8 g der neuen Verbindung erhalten.

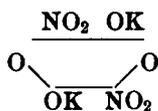
Die Analyse derselben führte, wie es zu erwarten stand, zur Formel: $C_4H_2N_2O_5K$.

| | Gefunden | | Ber. für $C_4H_2N_2O_5K$ |
|---|----------|-------|--------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 24.69 | — | 24.49 pCt. |
| H | 0.64 | — | 0.51 » |
| N | 14.42 | — | 14.28 » |
| K | 20.05 | 19.81 | 19.89 » |

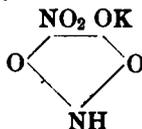
Das so erhaltene Kalisalz stellt kleine, lichtgelbe Krystalle dar die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz nimmt auch beim Erhitzen auf 130° nicht an Gewicht ab; auf dem Platinblech verbrennt sie unter leichter Verpuffung.

Es ist uns bis jetzt nicht möglich gewesen, aus dem eben beschriebenen Salz die freie Säure zu erhalten. Versetzt man die warme wässrige Kalisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Kaliumverbindung unverändert wieder aus. Erhitzt man hingegen längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält, durch wiederholtes Ausäthern der sauren Flüssigkeit, eine aus Wasser in grossen, farblosen Prismen krystallisirende Säure, die nichts anders als Oxalsäure ist.

Was die Constitution der aus dem Bichlormaleinimid erhaltenen Kaliumverbindung anbetrifft, so glauben wir, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass dieselbe eine der Nitransäure entsprechende Structurformel besitze,



Nitransäures Kali



Kaliumverbindung des Nitrooxypyrrrolchinons

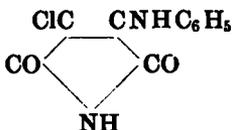
und glauben daher, dass man sie als Kaliumverbindung des Nitrooxychinons des Pyrrols aufzufassen habe. Es mag hier noch daran erinnert sein, dass auch die wässrige Lösung der Nitransäure sich mit Leichtigkeit unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Wie wohl zu erwarten stand, ist es uns nicht gelungen die Nitroverbindung in das entsprechende Amidoderivat zu verwandeln; bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Oxalsäure.

Einwirkung des Anilins auf Bichlormaleïnimid.

Versetzt man eine Lösung von 3 g Imid in 30 ccm Alkohol mit 7 g Anilin, so färbt sich die Lösung sofort gelb, und lässt man die während einer Viertelstunde im Sieden erhaltene Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben schmelzen bei 196° und haben die durch die Formel: $C_{10}H_7ClN_2O_2$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Die Verbindung, deren nähere Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleibt, hat zweifelsohne die Constitution:



und entspricht dem Chloranilanilid, das man in ähnlicher Weise aus dem Chloranil erhält.

Zum Schlusse wollen wir noch angeben, dass das Bichlormaleïnimid in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin eine aus orangeroth gefärbten Nadeln bestehende Fällung liefert, die wir auch demnächst näher untersuchen werden. Gleichzeitig wollen wir noch bemerken, dass wir unsere Studien in der angegebenen Richtung auch auf das von uns entdeckte Monochlormaleïnimid ausdehnen werden, insofern dieselben nicht die angekündigten Versuche, die die HH. R. Löscher und R. Russerow mit dem Monobrommaleïnimid anstellen wollen, berühren sollten.

10. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des Metadimethylpyrrols.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäure bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid liefert, aus dem durch Kohlen säureabspaltung das *m*-Tetramethylpyrocoll¹⁾ entsteht. Ich habe ferner angegeben, dass dieser Körper von wässerigem Alkali äusserst

¹⁾ Da diesem Körper die doppelte Formel ($C_{14}H_{14}N_2O_2$) zukommt, ist die obige Bezeichnung: Tetramethylpyrocoll der von mir früher gebrauchten (Dimethylpyrocoll) vorzuziehen.