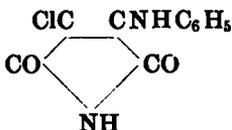


Einwirkung des Anilins auf Bichlormaleïnimid.

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.

schwer angegriffen wird, und dass er beim Verseifen mit alkoholischem Kali nicht die erwartete *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure liefert, sondern eine complicirtere Verbindung, die ich damals nicht genau untersucht hatte und die ich im Nachfolgenden näher beschreibe. Dieser Körper ist als

m-Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure zu betrachten, und seine Entstehung ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass eine Molekel Tetramethylpyrocoll mit einer einzigen Molekel Kali in Reaction trete:



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man das Tetramethylpyrocoll mit einer alkoholischen Kalilösung, bis sich alles gelöst hat. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Wasser versetzt und zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade eingeeengt; hierbei scheidet sich immer etwas Tetramethylpyrocoll aus, und die davon abfiltrirte Lösung wird schliesslich mit Essigsäure gefällt. Die neue Säure ist nach dem Waschen und Trocknen zur Analyse geeignet und ist der Formel:



entsprechend zusammengesetzt.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_3$
	I.	II. ¹⁾	
C	64.65	64.15	64.61 pCt.
H	6.63	6.53	6.15 »

Sie ist eine einbasische Säure, ihre Salze sind indessen sehr unbeständig und zersetzen sich mit besonderer Leichtigkeit beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen unter Bildung von Tetramethylpyrocoll. Das Ammonsalz ist unter allen von mir untersuchten Salzen das unbeständigste.

Das Barytsalz, durch Lösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen der aufgekochten und abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuum erhalten, stellt rhombische Tafeln dar, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{15}N_2O_3)_2Ba$
Ba	20.92	20.91 pCt.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl erhalten. Die Reaction erfolgt zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Erhitzen im Rohr auf 100° während 5—10 Minuten beendigt. Der mit Alkohol aus der Reactionsmasse in Lösung gebrachte Ester wird mit Wasser ausgefällt und dann durch Lösen in Essigäther, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Petroläther weiter gereinigt. Er schmilzt bei 163—163.5°, löst sich

¹⁾ Die Analysen sind von verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

leicht in Chloroform, weniger in Essigäther und Benzol, sehr wenig in Petroläther und ist unlöslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_3$
C	65.46	65.69 pCt.
H	6.91	6.57 »

Der Methylester ist ebenso unbeständig wie die übrigen Salze der Tetramethylpyrrolylpyrrolmonocarbonsäure, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt liefert er Tetramethylpyrocoll, und dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen seiner wässerig-alkoholischen Lösung und beim Erwärmen des festen Esters mit einer wässrigen Lösung von kohlen-saurem Natron.

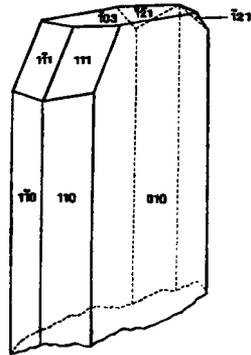
Durch langsames Eindunsten einer Lösung des Esters in Essigäther wurden ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. G. B. Negri freundlichst übernommen hat. Ich gebe im Folgenden einen Auszug aus seiner Abhandlung, die demnächst in der Rivista di mineralogia e cristallografia italiana erscheinen wird:

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0.70154 : 1 : 0.44307; \beta = 80^\circ 59'.$$

Beobachtete Formen: (010), (110), (111),
($\bar{1}21$), ($\bar{1}03$).

Winkel	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}10$	69° 26'	*
$\bar{1}10$: 111	72° 39'	*
111 : 010	70° 54'	*
110 : 111	48° 5'	47° 52'
$\bar{1}00$: $\bar{1}03$	88° circa	87° 26'
0 $\bar{1}0$: $\bar{1}03$	90 $\frac{1}{2}$ »	90° —
$\bar{1}21$: $\bar{1}10$	94° 13'	94° 25'
$\bar{1}21$: 0 $\bar{1}0$	53° 20'	51° 23'



Die meistens nicht auf beiden Seiten ausgebildeten Krystalle sind nach der Axe c verlängert und tafelförmig nach (010). Zwillinge nach (100). Spaltbarkeit unvollkommen (010). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet einen Winkel von 39° (bei weissem Lichte) mit c gegen — a. Sehr deutliche und stark gekreuzte Dispersion. Axenwinkel sehr gross.

Es schien mir nicht uninteressant, das Moleculargewicht des eben beschriebenen Esters mit Hilfe der Raoult'schen Methode zu bestimmen. Ich habe mich dazu des von Beckmann¹⁾ angegebenen

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. II, 638.

Apparates bedient, welcher mir die trefflichsten Dienste geleistet hat, und habe ein in $\frac{1}{50}$ Grad getheiltes Baudin'sches Thermometer benützt, welches halbe hundertstel Grade noch abzuschätzen gestattete. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Eisessig verwendet.

Das angewandte Benzol zeigte den Siedepunkt 80.2° und den Schmelzpunkt 4.62° und es wurden damit die folgenden Zahlen erhalten:

Concentration	Beobachtete Erniedrigung	Erniedrigungs-Coefficient	Gefundenes Moleculargewicht
1.1515	0.20°	0.17368	282
1.6794	0.28°	0.16672	293

Die moleculare Erniedrigung für Benzollösungen wurde zu 49° angenommen. Aus der Formel $C_{15}H_{18}N_2O_3$ berechnet sich das Moleculargewicht 274.

Die Bestimmungen in Eisessiglösung ergaben viel zu kleine Werthe für das Moleculargewicht; ohne vorläufig irgend eine Erklärung für dieses Verhalten geben zu wollen, beschränke ich mich darauf, die erhaltenen Zahlen mit Vorbehalt mitzuthemen.

Concentration	Beobachtete Erniedrigung	Erniedrigungs-Coefficient	Gefundenes Moleculargewicht
0.5382	0.12°	0.2229	174
0.8977	0.18°	0.2005	194
1.6826	0.31°	0.1842	211
2.0860	0.34°	0.1629	239

Der verwendete Eisessig zeigte den Schmelzpunkt $16.54-16.53^{\circ}$, als moleculare Erniedrigung der Eisessig-Lösungen wurde 39° angenommen.

Die Tetramethylpyrrolylpyrrolmonocarbonsäure verliert beim Erhitzen gegen 145° Kohlensäure und die geschmolzene Masse erstarrt zu einer in den Alkalien nicht mehr löslichen Verbindung, die aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Der neue Körper, welcher wahrscheinlich als Tetramethylpyrrolylpyrrol zu betrachten sein wird, wurde jedoch leider nicht in genügender Menge erhalten, um seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Die Constitution der Tetramethylpyrrolylpyrrolmonocarbonsäure, welche durch die Formel:



darzustellen ist, wird durch das Verhalten gegen siedende Kalilauge bewiesen. Das Product der unvollständigen Verseifung des Tetramethylpyrrolyls zerfällt dabei nämlich glatt in

m-Dimethylpyrrol- α -monocarbonsäure.

Man erhält diese Säure durch so lange fortgesetztes Kochen einer Lösung an 1 Theil Substanz mit 4 Theilen Kalihydrat in 20 Theilen

von Wasser, bis sich das Auftreten geringer Mengen Dimethylpyrrol bemerkbar macht. Beim Fällen der kalischen Flüssigkeit mit Essigsäure erhält man einen fleischfarbenen Niederschlag, den man nach dem Trocknen durch Lösen in Benzol, Entfärben der Lösung mit Knochenkohle und Fällen der eingeengten Flüssigkeit mit Petroläther reinigt.

Die so erhaltene Säure gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
C	60.69	60.43 pCt.
H	6.84	6.48 »

Die neue Säure schmilzt unter Zersetzung bei 137° , ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löst sich darin beim Erwärmen, indessen nicht ohne Zersetzung, indem sie dabei theilweise in Kohlensäure und Dimethylpyrrol zerfällt.

Ihre neutrale Ammonsalzlösung giebt die folgenden Reactionen:

Mit Bleizucker: ein weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Mit Kupferacetat: eine grüne, krystallinische Fällung.

Mit Eisenchlorid: eine pulverige dunkelrothe Fällung.

Die von mir auf diese Weise indirect aus dem Tetramethylpyrocoll erhaltene *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure ist mit der gleichzusammengesetzten Carbonsäure, die L. Knorr ¹⁾ aus dem Monoäthylester der im Anfang dieser Abhandlung erwähnten *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäure dargestellt hat, nicht identisch. Erstens, weil die Knorr'sche Säure sich erst bei 183° unter Zersetzung verflüssigt, und zweitens hauptsächlich deshalb, weil die von Knorr erhaltene Säure, wie ich dies schon in einer früheren Abhandlung ²⁾ gezeigt habe, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid kein Tetramethylpyrocoll zu liefern im Stande ist. Die eben beschriebene Säure geht hingegen mit Leichtigkeit in ihr Iminanhydrid über, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid aufkocht, das Letztere vertreibt und den Rückstand für sich weiter erhitzt. Die so entstehende Substanz ist das schon öfter erwähnte Tetramethylpyrocoll, aus dem ich die neue Säure gewonnen habe. Es mag hier noch bemerkt werden, dass beim längeren Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid sich nur geringe Mengen von Tetramethylpyrocoll bilden und dabei vorzugsweise, unter Kohlensäureabspaltung, das von mir entdeckte *m*-Dimethyl- α -acetylpyrrol ³⁾ entsteht.

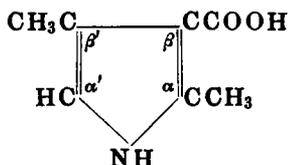
Aus dem erwähnten Verhalten der neuen *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure und mit Bezugnahme auf die Betrachtungen, die ich in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

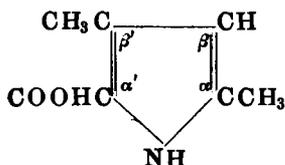
²⁾ Diese Berichte XXI, 2875.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2867.

meiner früheren Mittheilung¹⁾ über die Constitution der aus dem *m*-Dimethylpyrroldicarbonsäureester erhaltenen Verbindungen gemacht habe, geht nun mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die beiden *m*-Dimethylpyrrolmonocarbonsäuren durch die folgenden Formeln:



m-Dimethylpyrrol- β -carbonsäure, Schmelzpunkt 183°



m-Dimethylpyrrol- α -carbonsäure, Schmelzpunkt 137°

dargestellt werden müssen, d. h. dass die Carboxylgruppe in der von mir erhaltenen Säure die α - und in der Knorr'schen Säure die β -Stellung einnimmt.

Padua, im December 1888.

Laboratorium des Professor G. Ciamician.

11. J. V. Janovsky und K. Reimann: Ueber zwei aus dem Paranitrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Ogleich unserer heutigen Theorie nach sechs Isomeren der Azoxytoluole existenzfähig sind, da ja die Methylgruppe symmetrisch oder asymmetrisch in beiden Benzolkernen vertheilt sein kann, so beschränkt sich doch unsere Kenntniss über diese Körper auf wenige Angaben, welche durch die Untersuchungen von Melms und Petriew²⁾ festgestellt wurden und die grösstentheils einander widersprechen. Die Unsicherheit der Daten hat ihren Grund darin, dass zu jener Zeit, in welcher die Untersuchungen angestellt wurden, die Beschaffung eines reinen Ortho- und Paranitrotoluols fast unmöglich war. Melms hat zuerst mit Natriumamalgam aus Paranitrotoluol (oder

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2874.

²⁾ Melms, Diese Berichte III, 549. Petriew, Diese Berichte VI, 557 u. a. a. O. frühere Arbeiten Jaworsky, J. B. 1864, 527. Werigo ib. 1866, 465.