

Apiolsäure mit Brom in essigsaurer Lösung Dibromapion liefert, so scheint die Annahme, dass dem bei 117—118° schmelzenden Körper die Constitution eines Dinitroapions zukomme, nicht unwahrscheinlich.

Wir werden das Studium dieser Verbindung, von der ausgehend wir zum Diamidoapion und dann vielleicht zu einem Derivat des Hexa-oxybenzols zu gelangen hoffen, im neuen Semester wieder aufnehmen.

Wir möchten zum Schluss noch bemerken, dass die von Ginsberg¹⁾ aus dem Isapiol erhaltene Nitroverbindung, die nach seinen Angaben bei 116° schmilzt, möglicherweise identisch mit dem Dinitroapion sein könnte. Der von uns dann aus dem Apiolaldehyd²⁾ erhaltene, bei 137—138° schmelzende Körper würde wahrscheinlich ein Mononitroderivat des Apiolaldehyds vorstellen.

Padua und Rom, im Juli 1889.

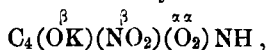
452. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate des Dichlormaleïnimids.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung³⁾ haben wir vor einiger Zeit auf die Analogie des Dichlormaleïnimids mit dem Chloranil hingewiesen, indem wir in der Kürze einige experimentelle Thatsachen, welche diese Analogie hervortreten zu lassen geeignet wären, erwähnten. Die damals nur beiläufig erwähnten Reactionen beschreiben wir im Nachfolgenden ausführlicher.

I. Einwirkung von Kaliumnitrit auf Dichlormaleïnimid.

Wir fassen hier nochmal kurz zusammen, was wir schon früher über diese Reaction mittheilten. Beim Behandeln einer wässrig alkoholischen Lösung von Dichlormaleïnimid mit Kaliumnitrit, färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich unter Gasentwicklung die neue Verbindung in Form eines pulverförmigen Niederschlages ab, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht weiter reinigen lässt. Der so erhaltene neue Körper ist die Kaliumverbindung des Nitrooxymaleïnimids,



wie aus den Analysen hervorging.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1192.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Diese Berichte XXII, 33.

	Gefunden	Ber. für C ₄ HN ₂ O ₅ K
C	24.69	24.49 pCt.
H	0.64	0.51 »
N	14.42	14.28 »
K	20.05	19.89 »

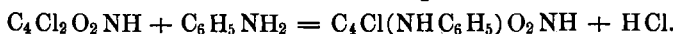
Dieses Salz besteht aus kleinen wasserfreien schwach nach gelb hin gefärbten Krystallen, die in siedendem Wasser löslich beim Erkalten sich fast völlig wieder abscheiden. Auf dem Platinblech erhitzt verpuffen sie schwach. Es war uns nicht möglich, aus dem Kaliumsalz zum freien Oxynitromaleïnimid zu gelangen, weil bei der Behandlung desselben mit Schwefelsäure eine tiefere Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure statt hatte.

Das Oxynitromaleïnimid entspricht also, auch bezüglich der analogen Darstellung völlig der Nitranilsäure.

II. Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnimid.

Wie im Chloranil, so lassen sich auch im Dichlormaleïnimid die Chloratome vollständig oder nur theilweise durch einige Radicale leicht ersetzen. In dieser Weise erhält man Abkömmlinge des Dichlormaleïnimids, die, wie das eben beschriebene Oxynitromaleïnimid, vollständig den analogen Derivaten des Chloranils entsprechen. Bekanntlich giebt dieses letztere mit Anilin und Ammoniak zwei Verbindungen, in denen das Chlor zur Hälfte durch die Aminreste ersetzt ist: das Chloranilanilid und das Chloranilamid. Aus dem Dichlormaleïnimid erhält man nun mit obigen Reagentien völlig analoge Verbindungen.

Das Chloranilidomaleïnimid, C₄Cl(NH^βC₆H₅)^{αα}O₂NH, stellten wir dar durch Einwirkung einer alkoholischen Anilinlösung auf Dichlormaleïnimid. Zu einer Lösung von 3 g Imid, welches in 30 ccm 90 procentigen Alkohols gelöst war, wurden 6 g Anilin gegeben. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



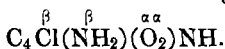
Die Lösung färbte sich sogleich nach Zugabe des Anilins gelb, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann erkalten gelassen. Die in sehr reichlicher Menge abgeschiedenen gelben Nadeln wurden auf dem Filter abgesaugt und durch mehrmaliges Krystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen kleinen gelben Pismen schmolzen bei 195—196° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Ber. für C ₁₀ H ₇ N ₃ ClO ₂
	I.	II.	III.	
C	54.57	—	—	53.93 pCt.
H	3.67	—	—	3.15 »
Cl	—	15.76	—	15.95 »
N	—	—	12.71	12.59 »

Das Chloranilidomaleïnimid ist nicht ohne Zersetzung flüchtig: erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Abgabe gelber Dämpfe. Es ist löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig hingegen nur in heissem Wasser. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in sehr feinen verfilzten gelben Nadeln ab. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung. Es gelang uns nicht das zweite Chloratom im Dichlormaleïnimid zu substituieren; beim Erhitzen eines Gemisches von Dichlormaleïnimid und Anilin auf 130—140° erhielten wir nur die schon beschriebene Verbindung; als wir die Temperatur bis auf 180° steigerten, war der Rohrinhalt vollständig verharzt. Wir möchten noch erwähnen, dass Dichlormaleïnimid mit Dimethylanilin in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung giebt: bekanntlich giebt Chloranil in gleicher Weise behandelt einen violetten Farbstoff.

III. Einwirkung von alkoholischem Ammon auf Dichlormaleïnimid.

In vollständig analoger Weise wie das Anilin reagirt alkoholisches Ammon auf Dichlormaleïnimid; d. h. es entsteht in Folge theilweiser Substitution des Chlors das Chloramidomaleïnimid,



Wir erhitzen während 3 Stunden in geschlossenem Gefässe 8 g Dichlormaleïnimid mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit braun gefärbt, in geringer Menge verharzt und die Wände des Gefässes, die während des Erhitzens nicht von der Flüssigkeit berührt waren, waren mit einem Sublimat von kohlen-saurem Ammon bedeckt. Zur Entfernung des Alkohols und überschüssigen Ammons wurde das Reaction-product auf dem Wasserbade eingedampft, der röthbraune Rückstand dann mit Wasser aufgenommen und behufs Trennung von einer kohligen Ausscheidung filtrirt. Das erhaltene Filtrat wurde mit Aether ausgezogen und so ein gelber, krystallinischer Rückstand erhalten, der nach einigen Krystallisationen aus wenig Wasser goldgelbe, glänzende, bei 220° schmelzende Nadeln lieferte.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_4ClH_3O_2N_2$
	I.	II.	III.	
C	32.99	—	—	32.76 pCt.
H	2.55	—	—	2.05 »
Cl	—	24.05	—	24.23 »
N	—	—	18.98	19.11 »

Das Chloramidomaleïnimid ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Seine wässrige Lösung verhält sich

neutral gegen Lakmuspapier. In den Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, erhitzt man, so wird die Lösung farblos. Die Ausbeute ist wenig günstig: aus 8 g Dichlormaleïnimid erhielten wir nur 1 g der neuen Verbindung.

Wendet man bei der eben beschriebenen Reaction eine aus Eitel-Alkohol dargestellte Ammoniaklösung an, so erhält man nur das Chloramidomaleïnimid; wendet man hingegen eine aus einem verdünnteren Alkohol bereitete Lösung an, so bildet sich ausser obiger Verbindung noch eine andere, die sich nach dem Ansäuern des Reactionsproductes gewinnen lässt.

Dieser bei 175° schmelzende Körper ist eine Säure und bildet sich in reichlicherer Menge, wenn man statt des alkoholischen Ammoniaks wässriges anwendet.

IV. Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dichlormaleïnimid.

Wässriges Ammoniak verwandelt das Dichlormaleïnimid in Dichlormaleïnaminsäure, es wirkt also in analoger Weise wie Kalihydrat, welches Dichlormaleïnsäure liefert ein.

Die Dichlormaleïnaminsäure, $C_2Cl_2 < \begin{matrix} COOH \\ CO NH_2 \end{matrix} + H_2O$, erhielten wir durch zweistündiges Erhitzen von (8 g) Dichlormaleïnimid mit wässrigem Ammoniak (80 ccm) in geschlossenem Gefässe im Wasserbade. Das braune Reactionsproduct wurde zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks etwas auf dem Wasserbade eingeengt, sodann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether behandelt. Der ätherische Auszug lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen krystallinischen, stark gefärbten Rückstand, der sich durch vorsichtiges Waschen auf dem Filter mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel reinigen lässt.

Auf diese Weise erhielten wir weisse, krystallinische, bei 175° schmelzende Krusten, die bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen gaben. Dichlormaleïnaminsäure krystallisirt mit einer Molekel Wasser, welche es bei 100° verliert.

	Gefunden			Ber. für $C_4Cl_2H_3O_3N + H_2O$
	I.	II.	III.	
C	23.79	—	—	23.76 pCt.
H	2.63	—	—	2.47 »
N	—	7.16	—	6.93 »
Cl	—	—	35.12	35.14 »

Die Dichlormaleïnaminsäure schmilzt bei 175° unter starker Zersetzung und die hierbei sich entwickelnden Dämpfe besitzen einen stechenden Geruch, der identisch ist mit den Dämpfen, welche die Dichlormaleïnsäure entwickelt. Sie löst sich in Aether und Alkohol,

nicht in Benzol, in warmem Wasser ist sie leicht löslich, ist indessen nicht zerfließlich wie die Dichlormaleinsäure.

Hr. Dr. Bucca machte uns folgende Mittheilung bezüglich der krystallographischen Bestimmung dieser Säure.

Triklines System:

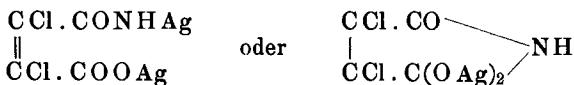
$$a : b : c = 1.234568 : 1 : 1.131450.$$

$$\begin{array}{ll} \alpha = 90^\circ 5' & \xi = 91^\circ 14' - \\ \beta = 80^\circ 1' & \eta = 100^\circ 3' 30'' \\ \gamma = 97^\circ 27' & \zeta = 82^\circ 27' - \end{array}$$

Winkel	Gemessen	Berechnet
100:101	41° 54' —	*
101:001	38° 7' —	*
100:110	55° 3' 30"	*
110:010	42° 23' 30"	*
001:010	90° 5' —	*
001:100	47° 13' —	47° 18' 27"

Bemerkung: Unter gekreuzten Nikols ist auf den Flächen (100) und (010) die Auslöschungsrichtung nicht mit der Kante (001) parallel, was die Zugehörigkeit unseres Krystalles zum triklinen Systeme bestätigt.

Silbersalz. Beim Versetzen einer neutralen Ammoniaklösung mit salpetersaurem Silber erhält man eine weisse, aus feinen Nadelchen bestehende Fällung, die beim Erhitzen sehr stark verpufft. Dieses Salz enthält zwei Atome Silber, und seine Constitution könnte durch eine der beiden Formeln:



versinnbildlicht werden.

Die Silberbestimmung (in Form von Chlorsilber) ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{Ag}_2\text{NO}_3$
Ag	54.25	54.27 pCt.

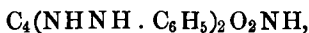
Die für dieses Salz gefundenen Zahlen kommen denen für das dichlormaleinsäure Silber berechneten (Ag 54.14 pCt.) sehr nahe, es scheint uns indessen, dass wir es nicht mit dieser Verbindung, sondern wirklich mit einem Abkömmling der Dichlormaleinaminsäure zu thun gehabt haben.

V. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlormaleinimid.

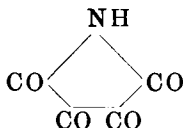
Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Dichlormaleinimid (2 g Imid in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol) auf dem Wasserbade mit

einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung (6 g in 10 ccm Alkohol), so färbt sich die Flüssigkeit sogleich stark orangeroth, geräth von selbst ins Kochen und es scheiden sich dann orangerothe Krystalle in grosser Menge ab. Diese werden auf's Saugfilter gebracht, mit Alkohol mehrmals ausgekocht, gewaschen und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Der so erhaltene Körper besteht aus einer voluminösen, filzigen Masse, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist. Als relativ bestes Lösungsmittel erwies sich noch heisses Aceton. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhielten wir schliesslich stark verfilzte, orangerothe Nadeln, die unter Zersetzung bei 269—271° schmolzen.

Die Analysen führten zu Zahlen, die inmitten zwischen den beiden Formeln $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ lagen. In ersterem Falle hätte die Verbindung die Constitution:



im zweiten hingegen würde es sich um das Phenylldihydrason eines Ketons:



handeln und würde ihr folgende Constitution zukommen:



Es war uns vorläufig unmöglich, zu bestimmen, welche von beiden Formeln der in Rede stehenden Verbindung zukommt, wir hoffen jedoch hierauf später wieder zurückkommen zu können.

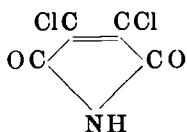
Die Analysen ergaben:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$	und $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{H}_5\text{O}_2$
C	62.84	—	62.59	—	62.54	62.13 pCt.
H	4.74	—	4.47	—	4.23	4.85 »
N	—	22.45	—	23.20	22.80	22.65 »

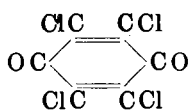
Die aus dem Dichlormaleinimid erhaltene Hydrazinverbindung schmilzt, wie wir schon erwähnten, unter Zersetzung bei 269—271°; erhitzt man sie auf dem Platinblech, so stösst sie unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes gelbe Dämpfe aus. Sie ist fast ganz unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, und löst sich relativ noch am besten in siedendem Aceton und Eisessig, aus diesen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten in Form sehr feiner, verfilzter, orangerother Nadeln wieder ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter intensiver Rothfärbung, giebt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich eine flockige, orangerothe Fällung ab.

VI. A n h a n g.

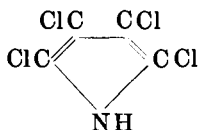
Das Dichlormaleïnimid entspricht also in seinem Verhalten dem Chloranil, denn es giebt eine Reihe von letzterem analogen Derivaten. Zur kurzen Uebersicht stellen wir in Nachfolgendem die Formeln der entsprechenden Derivate des Bichlormaleïnimids und des Tetrachlorchinons gegenüber. Ausser der Analogie in den Formeln und der Bildungsweise der in Rede stehenden Verbindungen ist aber auch noch die Uebereinstimmung einiger ihrer physikalischen Eigenschaften, z. B. die der Farbe, bemerkenswerth. Dichlormaleïnimid ist fast weiss, Chloranil goldgelb gefärbt; Dibrommaleïnimid geht schon nach gelb hin, Bromanil besitzt eine rothbraune Farbe.



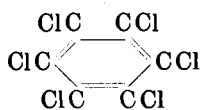
Dichlormaleïnimid.



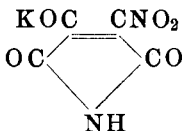
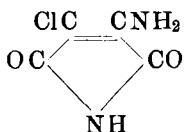
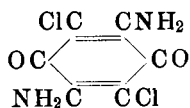
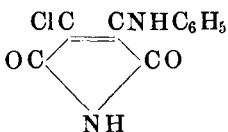
Chloranil.



Tetrachlorpyrrol.



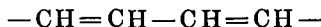
Hexachlorbenzol.

Kaliumverbindung des Nitroxymaleïnimids
(schwach nach gelb gefärbt).Nitransäures Kalium
(gelb)Chloramidmaleïnimid
(goldgelb).Chloranilamid
(rothbraun).Chloranilidmaleïnimid
(stark gelb).Chloranilanilid
(gelbbraun).

Hieraus geht hervor, dass die Gruppe



im Dichlormaleïnimid einen Theil der Eigenschaften, den sie im Chloranil besitzt, aufrecht erhält, in derselben Weise wie die Gruppe



im Thiophen und Pyrrol zum Theil die Charaktere des Benzols und Phenols wieder aufweist.

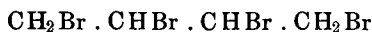
Das Dichlormaleïnimid ist deshalb als zweifach gechlortes Chinon der Pyrrolreihe zu betrachten.

Padua und Rom, 16. Juni 1889.

453. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Tetrabromide des Diallyls.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

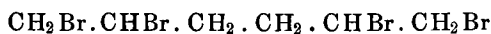
Es ist bekannt, dass die Tetrabromide des Pyrrolylens¹⁾ (C₄H₆) und des Piperylens²⁾ (C₅H₈) in zwei isomeren Modificationen bestehen, welche höchst wahrscheinlich dieselbe Constitution besitzen; ihre Verschiedenheit wird daher durch die Annahme einer geometrischen Isomerie zu erklären sein. In der That enthalten die besagten Verbindungen je ein Paar asymmetrischer Kohlenstoffatome, und ihre Isomerieverhältnisse sind daher denjenigen der Dibrombernsteinsäure an die Seite zu stellen. Unter diesen Umständen schien uns nicht uninteressant, nachzusehen, ob auch beim Tetrabromid des Diallyls (C₆H₁₀) ähnliche Beobachtungen gemacht werden könnten, da es in seiner Constitution den beiden anderen Verbindungen vollkommen entspricht:



Pyrrolylentetrabromid



Piperylentetrabromid



Diallyltetrabromid.

¹⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079; Ciamician, ebendasselbst XX, 3061; Ciamician und Magnanini, ibid. XXI, 1430.

²⁾ Magnanini, Gaz. chim. 16, 390; diese Berichte XX, Ref. 103.