

gelang es nicht, aus dem stark nach Chlorpikrin riechenden Reactionsproducte ein Phenyl-dinitrotrichloräthylen zu isoliren; es wurden nur Benzoëssäure und *p*-Nitrobenzoëssäure nachgewiesen.

Wahrscheinlich wirkt Stickstoffdioxyd auf das Phenyl-dichloräthylen und das Phenyl-trichloräthylen in der in der folgenden Abhandlung bei anderen Körpern beschriebenen Weise oxydirend und umlagernd ein, sodass zunächst Phenyl-chloressigsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$, und Phenyl-dichloressigsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot Cl$, entstehen. Als die Versuche mit Phenyl-dichloräthylen und Phenyl-trichloräthylen ausgeführt wurden, war diese Reaction von mir noch nicht erkannt. Eine Wiederholung der Versuche, zu der es zur Zeit an dem nicht leicht zu beschaffenden Ausgangsmateriale fehlt, wird jetzt leicht Klarheit schaffen können.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

246. Heinrich Biltz: Ueber die Oxydation von Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen.

(Eingeg. am 5. April 1902; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, dass einer Angabe von Hoch¹⁾ zu Folge Tetrachloräthylen beim Eintragen in ein abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eines der Chloratome durch eine Nitrogruppe ersetzen und Trichlornitroäthylen, $Cl_2C:CCl \cdot NO_2$, geben soll. Nach den in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Untersuchungen über Tetrachloräthylen und seine Nitro-Addition war diese Angabe recht unwahrscheinlich und forderte zu einer Wiederholung der Hoch'schen Versuche heraus.

Genau der Hoch'schen Vorschrift zu Folge wurde ein Gemisch von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 60 g rother rauchender Salpetersäure mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Während einer halben Stunde tropften 20 g reines Tetrachloräthylen ein. Nach weiter einer halben Stunde liess ich das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und schüttelte tüchtig um, wobei die Masse sich zu erwärmen begann und offenbar Reaction vor sich ging. Unter Kühlung mit Wasser wurde oftmals umgeschüttelt und die Schichten nach etwa zwei Stunden im Scheidetrichter getrennt. Die Oelschicht wog 20 g. Dass eine Reaction vor sich gegangen war, zeigte sich, ausser an der erwähnten Erwärmung, auch daran, dass das Säuregemisch beim Ver-

¹⁾ K. Hoch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 95 [1873].

dünnen mit Wasser reichliche Mengen rother Stickstoffoxyde abgab und die Oelschicht chlorpikrinähnlich roch. In der That konnte bei einigen Versuchen Dinitrotetrachloräthylen isolirt werden, aber stets nur in äusserst minimaler Menge. Es zeigte sich schliesslich, dass die Oelschicht zum Theil in Wasser löslich geworden war; der wasserunlösliche Theil war im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Hauptreaction, die vor sich gegangen war, klärte sich erst auf, als das Oel zufällig in einem lose verstopften Gläschen mehrere Wochen stehen blieb. Dabei schieden sich sehr allmählich Krystalle ab. Diese wurden schliesslich abgesaugt und mit sehr wenig niedrig siedendem Ligroin gewaschen. Die Krystalle waren ausserordentlich zerfliesslich, wurden aber im Exsiccator wieder fest. Reichlichere Mengen wurden gewonnen, als der Rest des Oeles ebenfalls in einen Vacuumexsiccator gestellt wurde. Binnen wenigen Tagen erstarrte die Hauptmenge zu denselben zerfliesslichen Krystallen; diese wurden vom anhaftenden Oele durch Stehenlassen auf Thon im Exsiccator befreit.

So wurden einige Gramm einer farblosen, zerfliesslichen Krystallmasse gewonnen, die in Wasser wie in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich war. Die mit vielen Vorsichtsmaassregeln ausgeführte Analyse gab schliesslich die Aufklärung.

0.2763 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 0.2920 g Sbst.: 0.7556 g AgCl. — 0.1803 g Sbst.: 0.4675 g AgCl. — 0.2990 g Sbst.: 1.4 ccm N (15°, 749 mm).

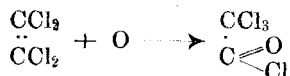
C₂H₂O₂Cl₃. Ber. C 14.7, H 0.6, Cl 65.1, N 0.6.

Gef. » 14.6, » 0.9, » 64.0, 64.1, » 0.5.

Hiernach lag offenbar Trichloressigsäure vor, die mit geringen Verunreinigungen behaftet war. Dafür sprechen auch der Schmelzpunkt von etwa 50° (statt 52°), der Siedepunkt von 193° uncorr. (statt 195°), die Löslichkeitsverhältnisse und die starke Acidität.

Das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch hat also auf Tetrachloräthylen als Oxydationsmittel eingewirkt. Die daneben entstehenden niederen Oxyde des Stickstoffs sind von der Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure aufgenommen worden. Deshalb bilden sich auch nur Spuren von Dinitrotetrachloräthylen, von dem man grössere Mengen erwarten sollte, wie sie in der That entstehen, wenn man Tetrachloräthylen einige Tage bei Zimmertemperatur mit concentrirter Salpetersäure gemischt stehen lässt. Diese, eine Nitro-Anlagerung verhindernde Wirkung eines Schwefelsäurezusatzes zu concentrirter Salpetersäure wird sich gelegentlich auch bei anderen Reactionen als vortheilhaft erweisen oder hat es schon gethan. Sicher scheint mir ferner zu sein, dass der bei Nitrirungen aromatischer Stoffe mit Salpetersäure vielfach übliche Zusatz von concentrirter Schwefelsäure solche Nebenreactionen verhindert, die auf Oxydation beruhen, indem er etwa entstehende Stickoxyde sofort dem Systeme entzieht und so-

mit die durch Stickoxyde regelmässig verursachte Steigerung der Oxydationswirkung der Salpetersäure herabdrückt. In unserem Falle nimmt Tetrachloräthylen unter dem Einflusse der Salpetersäure-Schwefelsäure ein Atom Sauerstoff auf und geht bei intramolekularer Wanderung eines Chloratoms in Trichloressigsäurechlorid über:



Es ist dieselbe merkwürdige Reaction, die Demole ¹⁾ zuerst beim symmetrischen Dibromäthylen beobachtete, das sich beim Schütteln mit Luft zum Monobromessigsäurebromid oxydirt, und beim Tribromäthylen, das Dibromessigsäurebromid gab. Am eingehendsten ist diese Reaction neuerdings von Swarts ²⁾ untersucht worden, der eine grössere Zahl halogenisirter Aethylene zu den entsprechenden Säurehalogeniden theils mit Sauerstoff, theils mit Ozon oxydirte. So gelang es ihm, das Tetrachloräthylen, das Demole ³⁾ vergeblich mit Sauerstoff zu oxydiren versucht hatte, mit Ozon — allerdings sehr langsam und unvollständig — zu Trichloressigsäurechlorid zu oxydiren. Er gewann aus 15 g Tetrachloräthylen nur 0.7 g Trichloracetamid, und aus Tetrabromäthylen in einer noch viel geringeren Ausbeute 0.1 g Tribromacetamid.

Wie meine Versuche gezeigt haben, geht die besprochene Oxydation und Umlagerung mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische viel schneller und sicherer vor sich, namentlich wenn man für gute Mischung der Säureschicht mit dem Tetrachloräthylen Sorge trägt. Wenn man ein Gemisch von 60 g concentrirter Schwefelsäure, 60 g wasserfreier Salpetersäure (Valentiner und Schwarz) und 20 g Tetrachloräthylen mit einer Turbine anderthalb bis zwei Stunden unter Wasserkühlung durcharbeitet, die Schichten dann trennt, so erhält man 20 g eines Oeles, das fast reines Trichloressigsäurechlorid darstellt. Beim Durchschütteln und Stehenlassen mit Wasser wurden etwa 98 pCt. des Oeles vom Wasser aufgenommen und nur 2 pCt. Oel blieben zurück, offenbar Tetrachloräthylen, das durch etwas Dinitrotetrachloräthylen verunreinigt war und stark darnach roch. Wird die Mischung weniger andauernd und kräftig geschüttelt, so ist die Ausbeute an Trichloressigsäurechlorid geringer.

Da das Trichloressigsäurechlorid sich von dem etwa noch vorhandenen Tetrachloräthylen des fast gleichen Siedepunktes beider Substanzen wegen durch Destillation nicht trennen lässt, wurde es durch Eingiessen des Rohproducts in concentrirte wässrige Ammoniak-

¹⁾ E. Demole, diese Berichte 11, 315, 1307 [1878].

²⁾ Fréd. Swarts, Bull. Acad. roy. Belg. [3] 36, 532 [1898].

³⁾ L. Henry, diese Berichte 12, 1840 [1879].

lösung in Trichloressigsäureamid übergeführt, das aus der Lösung ausgeäthert und aus Chloroform krystallisirt wurde. Die Krystalle schmolzen bei 141° (am kurzen Thermometer), also ebenso wie Swarts angiebt.

Tetrabromäthylen.

10 g Tetrabromäthylen wurden mit einem Gemische von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g wasserfreier Salpetersäure (Valentiner und Schwarz) unter Wasserkühlung kräftig mit einem Rührwerke gerührt. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich braune Oeltröpfchen ab, und nach etwa 45 Minuten ist die Oxydation beendigt. Wird länger gerührt, so bildet sich Tribromessigsäure, und die Oelmasse wird wieder halbfest. Das rohe Tribromessigsäurebromid stellte ein durch freies Brom roth gefärbtes Oel dar, das der Gal'schen¹⁾ Angabe entsprechend etwa zwischen 220° und 225° destillirte, wobei ein geringer Rest Hexabromäthan zurückblieb. Zu einer genaueren Siedepunktbestimmung reichte die mir zur Verfügung stehende Menge nicht aus. Das reine Tribromessigsäurebromid ist ein fast farbloses Oel. Mit Wasser reagirt es nur langsam. Wenn man es etwa einen Tag an der Luft stehen lässt, geht es allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung in Tribromessigsäure über. Die so erhaltene Tribromessigsäure liess sich bei Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destilliren. Sie wurde aus niedrig siedendem Ligroïn bequem krystallisirt, wobei lange, säulenförmige Krystallaggregrate entstanden. Diese schmolzen bei $129-131^{\circ}$, während Sudborough²⁾ den Schmp. 131° angiebt. Tribromessigsäure löst sich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Essigsäureanhydrid äusserst leicht, in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, schwer in kaltem, leichter in heissem Ligroïn. Tribromessigsäure ist — ungleich der Trichloressigsäure — nicht hygroskopisch.

0.1895 g Sbst.: 0.3595 g AgBr.

$C_2H_3O_2Br_3$. Ber. Br 80.8. Gef. Br 80.7.

Mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Ammoniak setzte sich das Tribromessigsäurebromid sofort zu Tribromessigsäureamid um. Dieses wurde ausgeäthert und einige Male aus einem Gemische von Chloroform und Ligroïn, in deren Letzterem das Amid sehr schwer löslich ist, krystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei $118-120^{\circ}$, während Swarts³⁾ 120° angiebt. Vielleicht hätte sich der Schmelzpunkt durch weitere Reinigung noch etwas erhöhen lassen, wenn grössere Quantitäten zur Verfügung gestanden hätten.

1) H. Gal, Ann. d. Chem. 129, 56 [1864].

2) J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. 75, 477 [1899].

3) Fréd. Swarts, Bull. Acad. roy. Belg. [3] 36, 543 [1898].

0.1591 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 770 mm).

$C_2H_5ONBr_3$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

Voraussichtlich wird sich diese elegante Umlagerungsoxydation auch in anderen Fällen bei halogenisirten Aethylenderivaten bewähren.

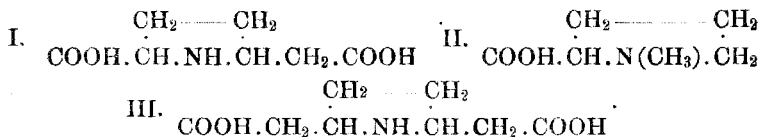
Kiel, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

247. Franz Feist: Studien in der Furan- und Pyrrol-Gruppe.

[I. Abhandlung.]

(Eingegangen am 3. April 1902.)

Seitdem Atropin, Hygrin, die Cocaïne als Pyrrolidinderivate erkannt sind¹⁾, seitdem Pyrrolidin- α -carbonsäure²⁾ als Abbauprodukt des Eiweiss aufgefunden worden ist, erfreut sich das ziemlich lange etwas stiefmütterlich behandelte Gebiet der Pyrrollderivate wieder lebhafteren Interesses³⁾. — Anlass zu den vorliegenden Untersuchungen war der Wunsch, Tropinsäure (I) oder Hygrinsäure (II) — welche Letztere seitdem synthetisirt worden ist⁴⁾ — oder die Pyrrolidindiessigsäure (III) durch Hydrirung der entsprechenden echten Pyrrollderivate zu gewinnen.



Wenn auch die Hydrirung solcher Pyrrolcarbonsäuren bezw. ihrer Ester keine befriedigenden Erfolge ergab, so lieferten die Vorarbeiten doch Resultate, welche sowohl zum Ausbau der Pyrrolgruppe beitrugen als zum Theil die Untersuchung in ganz andere Bahnen lenkten.

Von Pyrrol- α -carbonsäuren kannte man bisher, ausser der Carbo-pyrrolsäure und der schwer zugänglichen Pyrrol-2.5-dicarbonensäure⁵⁾,

¹⁾ Willstätter, diese Berichte **31**, 1534 [1898]; Liebermann und Kühling, diese Berichte **24**, 433 [1891]; Liebermann und Cybulski, diese Berichte **29**, 2051 [1896].

²⁾ E. Fischer, Zeitschr. für physiolog. Chem. **33**, 151, 412 [1901].

³⁾ Knorr, diese Berichte **33**, 3801 [1900]; **34**, 3491 [1901]; Ciamician, diese Berichte **34**, 3952 [1901]; Pauly und Rossbach, diese Berichte **32**, 2000 [1899].

⁴⁾ Willstätter, diese Berichte **32**, 1290 [1899]; **33**, 1160 [1900]; **34**, 1818 [1901].

⁵⁾ Ciamician, diese Berichte **19**, 1959 [1886].