

umfangreichen Arbeiten über Phosphorescenz auf die Bedeutung des Wassers bei einigen phosphorenzfähigen Körpern hingewiesen. Vielleicht kann der neue starke Effekt an der Borsäure der physikalischen Forschung bei Aufklärung von molekular-strukturtheoretischen Fragen nutzbar gemacht werden. Die phosphorescenzfähige Borsäure ist durch Flammenberührung ebenso wenig wie durch Kathoden-, Röntgen- oder Radium-Strahlen erregbar, doch hat die Tatsache, daß Borsäure unter bestimmten Bedingungen phosphoresciert, Bedeutung für die Frage, in welcher Weise die Borsäure im leuchtenden Borstickstoff¹⁾ wirksam ist. Man könnte sich, was hier zunächst rein hypothetisch angeführt ist, z. B. vorstellen, daß der reine Borstickstoff imstande ist, das Wasser im Borsäure-Molekül zu vertreten. Nur beiläufig sei darauf hingewiesen, daß Borsäure und Borate bei der Präparation der Erdalkalisulfid-Phosphore nach Lenard als Schmelzmittel benutzt werden.

Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Fr. Büscher und Hrn. cand. Peter Wulff in wirksamster Weise unterstützt. Hr. Wulff ist mit dem weiteren Ausbau unserer Beobachtungen zurzeit beschäftigt.

256. Hj. Mandal: Anomale Anilin-Salze.

(Eingegangen am 28. September 1920.)

Unter der nicht unbeträchtlichen Anzahl Verbindungen, die als »anomale Ammoniumsalze« aufgefaßt werden können, sind recht wenige, die Salze von einfachen, sauerstoff-freien Aminen sind. Die einfachen Ammoniumsalze sind von mehreren Forschern²⁾ untersucht worden; der höchste Typus ist $\text{HHal} + 7 \text{NH}_2$ (Troost, loc. cit.) dessen Existenz aber von Kendall und Davidsson (loc. cit.) bestritten wird. Der bei anderen Aminen höchste Typus ist $\text{HAc} + 2 \text{Amin}$. Dargestellt sind von Rudnew³⁾ die Salze (*sek.* $\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2$)₂, HJ, (*tert.* $\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2$)₂, HJ und $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2)_2$, HJ; von Grimaux³⁾ ein Pyridinsalz $(\text{Py})_2\text{Br}_4$, HBr; von Schlieper⁴⁾ ein Indolsalz $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}]_2$.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Z. B. Raoult, C. r. **76**, 1261 [1873]; Troost, C. r. **88**, 578 [1879]; ibid. **92**, 715 [1880] und **94**, 789 [1882]; Kuriloff, Ph. Ch. **25**, 107 [1898]; Roozeboom, R. **4**, 361 [1885] und Ph. Ch. **2**, 460 [1888]; Johannis, C. r. **135**, 1106 [1902]; Kendall und Davidsson, Am. Soc. **42**, 1141 [1920]; Bradley und Alexander, Am. Soc. **34**, 15 [1912]; Foote und Hunt, Am. Soc. **42**, 69 [1920].

³⁾ Bl. [2] **38**, 124 [1882].

⁴⁾ A. **239**, 236 [1887].

HCl und von Wenzing¹⁾ ein Skatolsalz $(C_9H_9N)_2, HCl$. Damit ist aber die Zahl der anomalen Ammoniumsalze, die keinen Sauerstoff enthalten, für welche eine Deutung als Oxoniumverbindungen also ausgeschlossen ist, erschöpft. Es scheint deshalb von einem gewissen Interesse zu sein, daß auch Anilin anomale Salze bildet.

Auf die Existenz eines anomalen Anilin-Chlorhydrates wurde auf folgende Weise geschlossen: Als ich, um Anilino-chromverbindungen darzustellen, sublimiertes Chromichlorid mit Anilin erhitze, erhielt ich beim Stehen der grünen Lösung eine Krystallmasse, deren Zusammensetzung zwar nicht immer dieselbe war, die aber stets durch die Formel $[CrCl_2(C_6H_5.NH_2)_n]Cl + n C_6H_5.NH_2, HCl + n C_6H_5.NH_2$ wiedergegeben werden konnte. Nach dieser Formel enthielt der vollkommen trockene Niederschlag außer dem in der Chromverbindung und im Anilin Chlorhydrat gebundenen Anilin noch ebensoviel davon, wie solches im Anilinsalz gebunden war. Das erklärt sich am leichtesten durch die Annahme, daß sich im Niederschlag ein anomales Anilin-Chlorhydrat $(C_6H_5.NH_2)_2.HCl$ befinde. Ein solches Salz war leicht darzustellen. Zu dem Zwecke wurde $C_6H_5.NH_2, HCl$ in warmem Anilin gelöst; nach Erkalten der filtrierten Lösung krystallisierte das Salz in feinen Nadeln aus. Diese wurden scharf abgesaugt und auf Filtrierpapier bei etwa $+ 10^0$ getrocknet.

0.4148 g Sbst.: 0.2655 g AgCl. — 0.2756 g Sbst.: 30.0 ccm N (18^0 , 746 mm).

$C_{12}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl 15.93, N 12.59.
Gef. » 15.83, » 12.53.

Bei $17-18^0$ verliert das Salz langsam Anilin, nach 4 Tagen z. B. war der Chlorgehalt 17.2 %. In Wasser löst sich das Salz unter Abscheidung von Anilintropfen. Die Bildung des Salzes kann leicht dadurch gezeigt werden, daß man 2 Tle. $C_6H_5.NH_2, HCl$ mit etwa 1 Tl. $C_6H_5.NH_2$ versetzt. Nach einigen Minuten erstarrt das flüssige Gemisch zu einer harten Masse.

Es wurden auch Versuche gemacht, andere anomale Anilinsalze darzustellen. Salze der Sauerstoffsäuren waren aber in Anilin nur wenig löslich. Aus einer bei 100^0 gesättigten Lösung von $C_6H_5.NH_2, HJ$ in Anilin wurde bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt des Anilins keine Krystallisation erhalten. Dagegen gelang es, ein anomales Bromhydrat, wenn auch nicht ganz rein, darzustellen. Anilin wurde bei Wasserbad-Temperatur mit $C_6H_5.NH_2, HBr$ gesättigt; beim Abkühlen der Lösung bis $+ 4^0$ krystallisierte daraus eine Verbindung, die scharf abgesaugt und einige Stunden bei $+ 10^0$

¹⁾ A. 239, 240 [1887].

getrocknet wurde. Die Analyse der trocken erscheinenden Verbindung ergab $\text{Br} = 11.5; 10.9; 10.8; 11.1$, also, nicht ganz konstante Werte, die aber mit dem für die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2)_7, \text{HBr}$ berechneten Wert $\text{Br} = 10.68$ einigermaßen stimmen. Bei längerem Trocknen verliert das Salz langsam Anilin. Auf einen Versuch, die Verbindung ganz rein zu erhalten, wurde verzichtet.

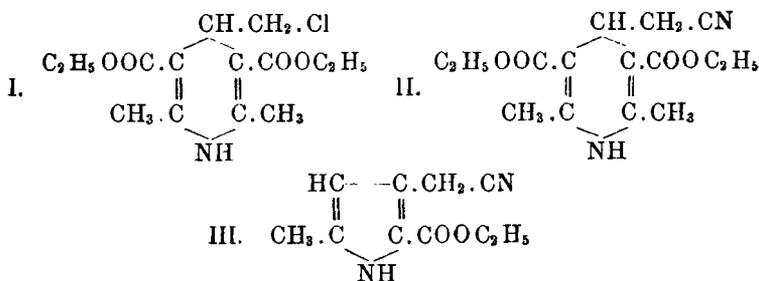
Upsala, Universitätslaboratorium, September 1920.

257. Erich Benary: Eine Synthese von Pyrrol-Verbindungen aus Dihydro pyridin-Derivaten

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 29. September 1920.)

Während Übergänge von Pyrrol- zu Pyridinkörpern schon mehrfach beobachtet worden sind, wie z. B. bei der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrole, ist der umgekehrte Vorgang einer Umwandlung von Pyridin- in Pyrrol-Verbindungen meines Wissens bisher nicht festgestellt worden. Eine solche Reaktion unter Ringverengung wurde nun bei dem Versuch beobachtet, in dem von mir früher beschriebenen und bereits näher untersuchten 4¹-Chlor-dihydro-kollidin-dicarbon säureester¹⁾ (I.) das Halogen gegen die Cyangruppe auszutauschen. Beim Kochen des Esters in alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid resultierte ein Reaktionsprodukt, das sich als Gemisch zweier Substanzen herausstellte; von ihnen war die eine der zu erwartende 4¹-Cyan-dihydro-kollidin-dicarbon säureester (II), die andere dagegen erwies sich als ein Pyrrolderivat der Konstitution (III).



Bei der Bildung des letzteren ist der Cyan-dihydro-ester als Zwischenprodukt anzusehen, denn die Pyrrolverbindung entsteht auch aus diesem beim Kochen mit alkoholischem Kali. Die Umwandlung

¹⁾ B. 44, 489 [1911]; 51, 567 [1918].