

gezeigt hat, die diphenylirten Amidine um circa 32° höher schmelzen als die monophenylirten. Da die Analyse ziemlich genaue Resultate lieferte, muss ich annehmen, dass meine Substanz rein war.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$		I.	II.
C	83.91	83.78	— pCt.
H	6.30	6.55	— »
N	9.79	—	10.20 »

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenyl-phenylacetamidins mit Platinchlorid und Salzsäure, so erhält man das Platindoppelsalz der Base in Form von kleinen Blättchen, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	19.82	19.93	19.48 pCt.

346. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Isophthalonitrils und Terephthalonitrils.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das Verhalten eines Dicyanids der aromatischen Reihe gegen Alkohole und Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser zu studiren, versuchte ich eine grössere Menge Isophthalonitril darzustellen, und zwar schien mir der geeignetste Weg, zu demselben zu gelangen in der von Barth und Senhofer¹⁾ gegebenen Vorschrift zu liegen, nach welcher man das Nitril durch Destillation von metabenzoldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium erhält.

Die Metabenzoldisulfonsäure stellte ich nach der von Heinzelmann²⁾ angegebenen Methode dar, sah aber von der umständlichen Reinigung derselben ab (Ueberführen in das Chlorid und Umkrystallisiren desselben aus Aether), da bei dieser Darstellung neben geringen Mengen der Benzolmonosulfonsäure nur die Metadisulfonsäure entstehen soll und da das aus letzterer zu erhaltende Isophthalonitril von mit entstandenem Benzonitril leicht gereinigt werden kann.

Bei der Destillation des Kaliumsalzes (später wurde, weil die Ausbeute hierbei grösser war, das Calciumsalz verwandt) mit Cyankalium

¹⁾ Barth und Senhofer, diese Berichte VIII, 1481.

²⁾ Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. 188, 159.

resultirte ein Nitril, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 156° zeigte.

Obgleich Limpricht¹⁾ den Schmelzpunkt des Isophthalonitrils bei 150° C., Barth und Senhofer denselben bei $158 - 159^{\circ}$ C. (für die sublimirte Substanz bei $160 - 161^{\circ}$ C.) liegend gefunden hatten, so glaubte ich doch, da sowohl Körner und Monselise²⁾ als auch B. Beyer³⁾ denselben Schmelzpunkt wie ich erhalten hatten, dass meine Substanz rein sei, begnügte mich mit einer gute Resultate liefernden Elementaranalyse und benutzte einen Theil des Nitrils als Ausgangsmaterial zu der von mir beabsichtigten Untersuchung.

Im Verlaufe meiner Arbeit stellte sich indess heraus, dass mein Nitril nicht reines Isophthalonitril war, sondern dass es eine geringe Menge Terephtalonitril beigemischt enthielt. Von diesem letzteren versuchte ich es durch Umkrystallisiren zu trennen, sah aber bald an dem Schmelzpunkt der verschiedenen Fraktionen, dass dies nicht möglich sei.

In der Erwägung, dass aus den Nitrilen vielleicht ohne Mühe die Thioamide erhalten werden könnten, und da sich aus Thioamiden bekanntlich leicht die Nitrile regeneriren, versuchte ich die Thioamide darzustellen. Ich erwartete, dass bei diesen eine Trennung durch Umkrystallisation leichter zu ermöglichen sei. Meine Voraussetzung bestätigte sich; das Thioisophthalamid war löslich in Alkohol und krystallisirte aus demselben in schönen Nadeln, das Thioterephtalamid dagegen war amorph und in Alkohol unlöslich. Ich habe daher meinen gesammten Vorrath an Nitril in die Thioamide verwandelt und diese theilweise durch blosses Erhitzen, theilweise durch Kochen mit Bleiacetat zurückverwandelt in die Nitrile. So erhielt ich das Terephtalonitril in kleinen, bei 220° C. schmelzenden Nadeln, während das Isophthalonitril den Schmelzpunkt $159 - 160^{\circ}$ C. zeigte.

Thioisophthalamid.

Das oben erwähnte Gemenge der beiden Nitrile wurde in der zwölffachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung eine dem Nitril gleiche Menge concentrirten alkoholischen Ammoniaks zugesetzt. In diese im Wasserbade erwärmte, farblose Flüssigkeit wurde zwei Stunden lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet; dann wurde das Gefäss gut verschlossen über Nacht bei Seite gestellt. Am Morgen war die ganze Flüssigkeit mit gelben Krystallen durchsetzt. Nachdem

¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 180, 92.

²⁾ Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1876, 374.

³⁾ B. Beyer, Journ. f. pr. Chemie [2] 22, 352.

diese durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt waren, wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisiren. Es zeigte sich, dass nur der grössere Theil derselben in Lösung ging, während eine kleine Menge eines wie Schwefel aussehenden Pulvers ungelöst blieb. Der in Alkohol lösliche Theil gab nach wiederholtem Umkrystallisiren bei der Analyse folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CSNH_2 \\ \diagdown CS.NH_2 \end{smallmatrix}$		I.	II.	III.	IV.
C	48.98	48.73	—	—	— pCt.
H	4.08	4.47	—	—	— »
N	14.29	—	14.65	—	— »
S	32.65	—	—	33.28	33.32 »

Um zu sehen, ob das erhaltene Thioamid die Metaverbindung sei, wurde eine Probe mit Kalilauge gekocht. Es fand dabei starke Ammoniakentwicklung statt. Beim Uebersättigen der gekochten Lösung mit Salzsäure entwickelten sich dann reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, während ein voluminöses, weisses Pulver zu Boden fiel. Letzteres wurde abfiltrirt, gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zarte, weisse Nadeln aus, welche bei hoher Temperatur schmolzen, um dann unzersetzt zu sublimiren. Sie wurden dadurch als Isophthalsäure erkannt und somit ist auch erwiesen, dass das geschwefelte Amid das Thioisophthalamid ist.

Dasselbe ist in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig löslich, etwas leichter in siedendem Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° C. Zum grossen Theil zerlegt es sich hierbei in Isophthalonitril und Schwefelwasserstoff, während eine gelbbraun gefärbte, harzige Substanz zurückbleibt. Leichter noch kann man aus dem Thioisophthalamid das Nitril zurückgewinnen, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit wässriger Bleiacetatlösung kocht und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bringt.

Thioterephtalamid.

Das bei der oben beschriebenen Darstellung des Thioisophthalamids erhaltene, gelbe, in Alkohol unlösliche Pulver erwies sich als das Thioamid der Terephtalsäure. Die Analyse desselben liefert folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CSNH_2 \\ \diagdown CSNH_2 \end{smallmatrix}$		
C	48.98	49.13 pCt.
H	4.08	4.48 »

Im Capillarröhrchen erhitzt schmilzt die Verbindung erst bei 263° C., sie zersetzt sich aber schon vorher zum Theil in Schwefelwasserstoff und Terephtalonitril (Schmelzpunkt 220° C.). Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in Terephtalsäure übergeführt. Im Uebrigen gleicht sie vollständig dem Thioisophtalamid und ist nur beständiger als dieses.

Isophtalimidoäther.

Eine Lösung von Isophtalonitril in der sechsfachen Menge Benzol wurde mit zwei Molekülen absolutem Aethylalkohol versetzt und mit gut getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde das Gefäß gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf einer halben Stunde begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Am Boden des Gefäßes schied sich ein Oel ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt war. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde die Krystallmasse vom Benzol getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und neben Schwefelsäure und Natriumhydrat im Vacuum getrocknet. Die trockene Substanz wurde nochmals mit wasserfreiem Aether schnell verrieben, gewaschen und wieder getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene weisse Pulver wurde analysirt. Es war der salzsaure Isophtalimidoäthyläther.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ C - O C_2H_5 \\ C - O C_2H_5 \\ \diagdown NH \end{array} \cdot 2HCl$		I.	II.	III.	
C ₁₂	49.15	49.13	—	—	pCt.
H ₁₈	6.14	6.01	—	—	»
N ₂	9.56	—	9.89	—	»
O ₂	10.92	—	—	—	»
Cl ₂	24.23	—	—	24.48	»

Die Verbindung zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber in dieser Lösung bald in Ammoniumchlorid und Isophtalsäureäthylester. Erhitzt man sie im Capillarröhrchen, so erweicht sie bei circa 255° C., aber erst oberhalb 270° C. ist sie vollständig geschmolzen. Sie zersetzt sich beim Erhitzen quantitativ in Chloräthyl und Isophtalamid. Letzteres krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die in siedendem Alkohol oder Wasser schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt oberhalb 270° C. liegt. (Gefunden 58.42 pCt. Kohlenstoff und 4.99 pCt. Wasserstoff, berechnet 58.54 pCt. Kohlenstoff und 4.88 pCt. Wasserstoff.) B. Beyer¹⁾ beschreibt das Isophtalamid als ein bei 265° C. schmelzendes Pulver.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 22, 352.

Als im Verlauf meiner Arbeit grössere Mengen des salzsauren Imidoäthers dargestellt werden mussten, wurde als Lösungsmittel für das Isophthalonitril absolut wasser- und alkoholfreier Essigäther verwandt. Aus diesem krystallisirt die Verbindung, ohne vorher als Oel zu Boden zu fallen, in zarten, weissen Nadeln aus, die nur schnell abfiltrirt und getrocknet zu werden brauchen, um reines Material darzustellen.

Schüttelt man das salzsaure Salz mit Natronlauge und Aether, so erhält man nach dem Abheben und Verdunsten des letzteren den freien Isophthalimidoäther in kleinen, geruchlosen Nadeln, die im Munde Brennen erzeugen, bei etwa 66° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.45	65.33	—	»
H	7.27	7.14	—	»
N	12.73	—	12.91	»

Erhitzt man die Base, so tritt bei 120° C. unter heftiger Gasentwicklung Zersetzung ein in Aethylalkohol und Isophthalonitril. Eine im Capillarröhrchen erhitzte und dann wieder erkaltete Probe zeigte den Schmelzpunkt von 157° C.

Der salzsaure Isophthalimidomethyläther, in derselben Weise wie die oben beschriebene Aethylverbindung dargestellt, ist dieser sehr ähnlich. Durch Wasser zersetzt liefert er den Isophthalsäuremethyl-ester in kleinen, bei 62—63° C. schmelzenden Nadeln.

Der freie Isophthalimidomethyläther bildet kleine, bei 59—62° C. schmelzende Nadeln.

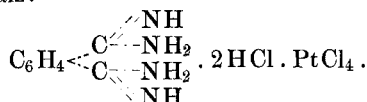
Isophthalamidin.

In etwa die zehnfache Gewichtsmenge concentrirten alkoholischen Ammoniaks wurde salzsaurer Isophthalimidoäthyläther eingetragen. Es schieden sich anfangs reichliche Mengen von Salmiak aus. Nach halbstündigem Digeriren der Mischung im Wasserbade war der Salmiak vollständig verschwunden und klare Lösung eingetreten. Letztere wurde vom Ammoniak befreit und zur Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten des Rückstandes schieden sich glänzende Nadeln des salzsauren Isophthalamidins ab. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{C} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \cdot 2\text{HCl}$					
C	40.85	41.07	—	—	pCt.
H	5.11	5.20	—	—	»
N	23.83	—	23.63	—	»
Cl	30.21	—	—	30.20	»

Das Salz ist leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol löslich.

Versetzt man eine verdünntere wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so tritt scheinbar keine Veränderung ein. Nach einiger Zeit entsteht indess der Geruch nach Ammoniak und es findet Zersetzung statt. Dagegen scheidet sich auf Zusatz concentrirtester Natronlauge zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Amidins ein Oel ab, welches, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, bald zu einer aus kleinen Nadelchen bestehenden Masse erstarrt. Das auf diese Weise darstellbare freie Amidin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich aber in diesen Lösungen bald unter Entwicklung von Ammoniak. Da die Base in Aether und Benzol unlöslich ist, überhaupt ein passendes Lösungsmittel zur Umkrystallisation derselben nicht gefunden werden konnte, so hat sie bis jetzt in analysirbarem Zustande nicht dargestellt werden können. Durch Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Isophthalamidins erhält man das Doppelsalz:

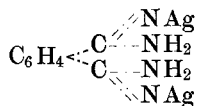


Dasselbe bildet rothe glänzende Krystalle und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. (Gefunden Platin 34.04 pCt., berechnet 34.03 pCt.)

Das schwefelsaure Isophthalamidin erhält man beim Auflösen der rohen Base in der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Silbersulfat. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in glasglänzenden Blättchen. (Gefunden H_2SO_4 36.98 pCt., berechnet 37.69 pCt.)

Das salpetersaure Salz, durch Umsetzung des salzsauren Salzes Salzes mit Silbernitrat erhalten, stellt in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln dar. (Gefunden Stickstoff 29.26 pCt., berechnet 29.16 pCt.)

Das Isophthalamidin bildet eine Silberverbindung von der Zusammensetzung:



Zur Darstellung derselben wurden die concentrirten wässrigen Lösungen von 2 Molekülen Silbernitrat und 1 Molekül Isophthalamidin-nitrat zusammengegossen und das Gemisch mit einer der Salpetersäure der beiden Salze entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd erhitzt. Man erhält so einen amorphen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Ammoniak und Salpetersäure sich aber leicht löst und am Licht sich dunkel färbt.

Das abfiltrirte, mit heissem Wasser gewaschene und getrocknete Pulver wurde der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab die für die Verbindung $C_8H_8N_4Ag_2$ berechneten Werthe.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	25.53	25.84	—	pCt.
H	2.13	2.61	—	»
N	14.89	—	—	»
Ag	57.45	—	56.50	»

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isophthalamidin.

Gleiche Aequivalente salzsauren Isophthalamidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand desselben enthielt ausser Chlornatrium und geringen Mengen des abfiltrirten Niederschlags nur noch Acetamid.

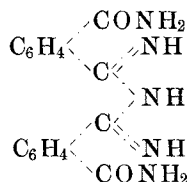
Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde mit heissem Wasser gewaschen, bei 105^0 C. getrocknet und da er sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies, ohne weitere Reinigung analysirt.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich, vorausgesetzt, dass kein Gemenge verschiedener, wegen ihrer Unlöslichkeit von einander nicht zu trennender Substanzen vorliegt, nur eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_5O_2$ berechnen.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	62.13	61.94	—	61.67	—	pCt.
H	4.85	4.95	—	4.58	—	»
N	22.66	—	23.21	—	23.38	»
O	10.36	—	—	—	—	»

Diese Verbindung würde nach der Gleichung:

$2 C_8H_{10}N_4 + C_4H_6O_3 + C_2H_4O_2 = C_{16}H_{15}N_5O_2 + 3 C_2H_3ONH_2$
sich gebildet haben und müsste folgende Constitution besitzen:



Es wäre demnach das Isophtalamidin zur Hälfte durch Austausch des Imids durch Sauerstoff in Amid umgewandelt worden, zur anderen Hälfte würde es gegen Essigsäureanhydrid in derselben Weise reagirt haben, wie Benzamidin, welches in gleicher Reaktion in das Dibenzimidin übergeht (vergl. Pinner und Klein, diese Berichte XI, 8). Durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge oder durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° C. wird die Verbindung in Isophtalsäure und Ammoniak zerlegt.

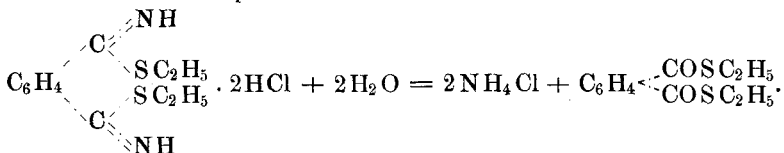
Isophtalimidothioäthyläther.

In eine Lösung von einem Molekül Isophtalonitril und zwei Molekülen Aethylmercaptan in der zehnfachen Menge Essigäther wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Flüssigkeit wohl verschlossen bei Seite gestellt. Nach Verlauf von mehreren Stunden begannen an den Wandungen des Gefäßes sich kleine, feste, weisse Warzen anzusetzen. Dieselben wurden nach beendigter Krystallisation durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit absolutem Aether gewaschen und analysirt.

Ogleich die Analysen keine scharfen Zahlen lieferten und die Resultate derselben hier anzuführen mir deshalb auch überflüssig zu sein scheint, geht doch zur Genüge aus denselben hervor, dass der Körper der erwartete salzsaure Isophtalimidothioäthyläther war, der nur, da er an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, geringe Mengen von Wasser enthielt.

Er ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung trübt sich bald unter Abscheidung eines Oeles, das im Vacuum zu kleinen, leicht schmelzbaren Nadeln erstarrt. Eine Analyse dieser Verbindung zeigte, dass sie der erwartete Isophtalsäurethioäthylester ist (gefunden 56.76 pCt. Kohlenstoff, 5.72 pCt. Wasserstoff, berechnet 56.69 pCt. Kohlenstoff, 5.51 pCt. Wasserstoff), dass also in derselben Weise, wie die anderen Imidoäther, auch der salzsaure Isophtalimidothioäthyläther durch Wasser in Ammoniumchlorid und den entsprechenden Säureester zersetzt wird.



Erhitzt man den salzsauren Isophtalimidothioäthyläther, so beginnt er bei circa 175° C. sich gelb zu färben und bei etwa 190° C. schmilzt er unter Zersetzung. Die Zersetzung geht scheinbar in derselben Weise von Statten, wie bei den anderen Imidoäthern, so dass sich in erster Linie Chloräthyl und Thioisophtalamid bilden. Allein letzteres

zersetzt sich bei dieser Temperatur vollständig. Ich versuchte die Zersetzung genauer zu untersuchen und erhitze daher eine grössere Menge des Salzes im Oelbade bis auf 190° C. Es entstand dabei der Geruch nach Schwefelwasserstoff und Mercaptan, allein, abgesehen von einer geringen Menge des Nitrils, das an die oberen Theile des Kolbens sublimirt war und das an seinem bei 158° C. gefundenen Schmelzpunkt erkannt wurde, bestand der wieder erkaltete Inhalt des Kolbens aus einer widerlich riechenden, braun gefärbten Harzmasse, aus der ich keinen einheitlichen Körper zu isoliren vermochte.

Durch Schütteln mit Natronlauge kann man aus dem salzsauren Salz den freien Isophtalimidoäthyläther darstellen. Man erhält ihn in Form eines bald krystallinisch erstarrenden, aber leicht zersetzlichen Oeles.

Terephtalamidin.

Das Terephtalonitril, welches aus dem oben beschriebenen Thio-terephtalimid entsteht, hatte ich in reinem Zustande nur in sehr geringer Menge in Händen und war ich in Folge dessen nicht in der Lage auch dieses in einen Imidoäther überzuführen; allein wie schon erwähnt wurde, habe ich auf das bei 156° C. schmelzende Nitril, das sich als ein Gemisch von Iso- und Terephtalonitril erwies, verschiedene Alkohole und trockenes Salzsäuregas einwirken lassen und so Gemische von Imidoäthern der Iso- und Terephtalsäure erhalten. Die Imidoäther lassen sich zwar nicht trennen, allein daraus, dass sie bei verschiedenen Analysen gut stimmende Zahlen ergaben und bei der Zersetzung mit Ammoniak zwei von einander leicht zu trennende Amidine lieferten, von denen das in grösserer Menge gewonnene identisch war mit dem aus reinem Isophtalonitril dargestellten, geht hervor, dass auch das Terephtalonitril mit grösster Leichtigkeit in Imidoäther übergeführt werden kann.

Digerirt man ein Gemisch der salzsauren Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, so löst sich nur das entstandene salzsaure Salz des Isophtalamidins auf, während das salzsaure Terephtalamidin als in absolutem Alkohol unlösliches Pulver in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es harte, glänzende, anscheinend rhombische Krystalle, deren Analyse folgende Resultate gab:

Berechnet für					
C ₆ H ₄	$ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \cdot 2\text{HCl} $	I.	Gefunden	III.	
		II.			
C	40.85	40.67	—	—	pCt.
H	5.11	5.25	—	—	»
N	23.83	—	24.16	—	»
Cl	30.21	—	—	29.84	»

Die freie Base vermochte ich auch hier nicht rein zu erhalten. Das Platinsalz bildet kleine, gelbe Krystalle, die in Wasser sehr schwer löslich sind (gefunden $\text{Pt} = 33.76$, berechnet 34.03 pCt.).

Das schwefelsaure Terephtalamidin ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen Säulen.

Das salpetersaure Salz ist etwas leichter löslich und krystallisirt in dünnen, langen Nadeln.

Die vorstehenden Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Pinner ausgeführt.

347. G. Ciamician und P. Silber: Ueber eine neue Bildungsweise der α -Carbopyrrolsäure aus Pyrrol.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir eine Methode der Darstellung der Carbopyrrolsäure aus Pyrrol mit Hülfe von kohlensaurem Ammon angegeben. Es schien uns nicht ohne Interesse, die Einführung der Carboxylgruppe in das Pyrrol auch vermittelt Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kalilösung zu versuchen, da es bekanntlich auf diese Weise Reimer und Tiemann²⁾ gelang, von den Phenolen zu den aromatischen Oxsäuren zu kommen.

Wir erhielten die α -Carbopyrrolsäure in folgender Weise. Während 24 Stunden erhitzen wir im Wasserbade eine hermetisch geschlossene Flasche, die 5 g Pyrrol, 15 g Tetrachlorkohlenstoff, gelöst in circa 200 ccm Alkohol, und 25 g Kalihydrat, das mit der zur Lösung gerade nöthigen Menge Wassers versetzt war, enthielt. Der Flascheninhalt stellt nach dem Erhitzen eine braune Flüssigkeit dar, die ausser ausgeschiedenem Chlorkalium eine nicht unbedeutende Menge von Harz enthält. Wir verdampften die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, nahmen den Rückstand mit Wasser auf und filtrirten vom unlöslichen Harz. Das braun gefärbte Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schnell hintereinander einige Male mit Aether ausgezogen. Nach Verdunstung des letzteren bleibt ein fester, krystallinischer jedoch stark gefärbter Rückstand. Derselbe wurde in kochendem

¹⁾ G. Ciamician und P. Silber, Beiträge zur Kenntniss der α -Carbopyrrolsäure. Diese Berichte XVII, 1150.

²⁾ Reimer und Tiemann, diese Berichte IX, 1285.