

Hr. La Valle hatte die Freundlichkeit uns seine Messungen mitzuthellen, denen wir die von Brezina gegenüberstellen.

| Winkel | Gemessen | | Berechnet von Brezina |
|-----------|------------|--------------|--------------------------|
| | La Valle | Brezina | |
| 100 : 201 | 40° 53' 30 | 40° 48' | 40° 49' |
| 100 : 111 | 72 40 30 | 72 9—72° 18' | 72 20 |
| 100 : 110 | 53 43 — | 54 0 | 53 55 |
| 111 : 201 | 48 24 — | 48 7—48 9 | 48 8 |
| 111 : 110 | 69 24 — | 69 12 | 69 17 |

Gefundene Formen: (100) (201) (110) (111)
a d m p

Hieraus geht also mit Sicherheit hervor, dass das Brompyridin durch Salzsäure und Zink in Pyridin umgewandelt wird. Die Ueberführung des Pyrrols in Pyridin ist auf diese Weise vollständig erreicht.

Die Ursache des zu niedrigen Siedepunktes und der Differenz bei der Analyse des aus dem Brompyridin erhaltenen Pyridins ist sehr wahrscheinlich eine gewisse Menge Wasser, welches das Pyridin trotz längerer Behandlung mit frisch geschmolzenem Kali zurückbehält und welches sich, wenn man nur über geringe Mengen des Produktes verfügt, nicht entfernen lässt. Uebrigens haben letzthin (1883) Goldschmidt und Constam¹⁾ gezeigt, dass das Pyridin mit Wasser eine Verbindung von der Formel $C_5H_5N + 3H_2O$ bildet, welche constant bei 92—93° siedet.

Roma, Istituto chimico.

148. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Methylpyrrol.

(Eingegangen am 13. März.)

Bekanntlich verwandelt sich das Pyrrol durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in eine Base von der Formel C_4H_5NH , welche Pyrrolin genannt wurde²⁾. Bei den durchaus verschiedenen Eigenschaften, welche dieser Körper gegenüber dem Pyrrol aufweist, erschien es geboten auch andere Pyrrolerivate in die entsprechenden Pyrrolinabkömmlinge zu verwandeln, um dadurch die Natur der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2977, 2978.

²⁾ Siehe: G. Ciamician und M. Dennstedt, diese Berichte XVI, 1536.

letzteren etwas mehr aufklären zu können. Wir haben unsere Untersuchung mit dem Methylpyrrol begonnen und erlauben uns im Folgenden die bisher erhaltenen Resultate der Gesellschaft in Kürze vorzulegen. Wir werden seiner Zeit ausführlicher über diesen Gegenstand berichten.

Das von uns bei dieser Reaktion befolgte Verfahren ist dasselbe welches bei der Reduktion des Pyrrols beschrieben wurde¹⁾. Es wäre blos zu bemerken, dass in unserem Falle sich nicht jener grüne harzartige Körper bildet, welcher beim Arbeiten mit Pyrrol auftritt, und dass die Ausbeute an Base eine etwas bessere ist.

Das Methylpyrrolin ist eine farblose, stark alkalische, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit, welche bei 79°—80° siedet und einen an die Alkoholbasen der Fettreihe erinnernden Geruch besitzt. Die aus der Analyse des Platindoppelsalzes sich ergebende Zusammensetzung derselben entspricht der Formel



Das salzsaure Methylpyrrolin ist eine zerfliessliche farblose Krystallmasse, deren wässerige Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, mit Platinchlorid einen aus langen orangegelben Nadeln bestehenden Niederschlag der Platindoppelverbindung liefert. Aus verdünnten Lösungen erhält man dieselbe durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure in Form von grossen gut ausgebildeten Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Methylpyrrolin ist eine tertiäre Base, wie das Verhalten desselben gegen Jodmethyl beweist. Wenn man eine Lösung von Methylpyrrolin in Holzgeist mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so erhält man durch Verjagen des Lösungsmittels und des überschüssigen Jodmethyls eine weisse Krystallmasse, die zur weiteren Reinigung aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich prachtvolle, farblose, perlmutterglänzende Blätter des Dimethylpyrrolylammoniumjodids aus, welches identisch ist mit der aus Jodmethyl und Pyrrolin erhaltenen Verbindung.

Die Reaktion erfolgt fast quantitativ nach der Gleichung:



Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch bemerken, dass wir auch das Pyrrolin in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben, und

¹⁾ Vorliegende Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. M. Dennstedt begonnen. Seine Uebersiedelung nach Berlin hat ihn verhindert an derselben weiter theilnehmen zu können.

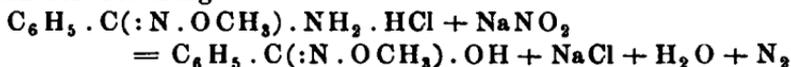
dass wir vorläufig mit der weiteren Hydrogenisirung desselben beschäftigt sind. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verwandelt sich das Pyrrolin in eine bei 82—83° siedende Base, welche die Formel C_4H_9N besitzt. Wir hoffen über diesen Gegenstand der Gesellschaft bald Näheres mittheilen zu können.

149. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die Beziehungen einiger Benzenylamidoximderivate zu der Gruppe der Benzhydroxamsäureverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. Tiemann.]

Bei den behufs Feststellung der Constitution der Amidoxime ausgeführten Versuchen sind wir einem Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims begegnet¹⁾, welches ein besonderes Interesse insofern beanspruchen darf, als es in naher Beziehung zu der Gruppe der von Lossen entdeckten Benzhydroxamsäureverbindungen steht, deren chemische Natur trotz der umfassenden, sorgfältigen Untersuchungen des genannten Forschers und seiner Schüler noch nicht völlig klargestellt ist.

Die betreffende Verbindung entsteht bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf das chlorwasserstoffsäure Salz des Benzenylamidoximmethyläthers. Es findet dabei unzweifelhaft zunächst eine nach der Gleichung:



verlaufende Umsetzung statt. Neben Kochsalz und Stickstoff wird ein öliges Reactionsproduct erhalten. Die Bestimmung des Stickstoffs in demselben, sowie die damit angestellte Dampfdichtebestimmung lieferten Zahlen, welche ziemlich genau mit den von der Formel: $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot OH$ verlangten Werthen übereinstimmten. Das betreffende Oel musste daher zunächst als eine Verbindung von dieser Constitution angesprochen werden. Wir haben den Körper als Benzhydroxamsäuremethyläther bezeichnet, aber Namen und Formel mit Vorbehalt gegeben, da behufs endgültiger Begründung derselben weitere Versuche erforderlich waren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1689.