

Ist nun der zweite, flüssige Bestandtheil des Asarumöls, wie Petersen angiebt, mit Methyleugenol identisch, so würde die vermuthete Analogie in der Constitution der C_3H_5 -Gruppe beider Körper nicht mehr vorhanden sein. Andererseits scheint mir aus den Angaben Petersen's hervorzugehen, dass er die Bildung erheblicher Mengen Essigsäure bei der Oxydation, die Bildung eines Additionsproducts mit salpetriger Säure, zwar nicht als Beweise, jedoch zu Gunsten der Formel $—CH:CH.CH_3$ gelten lassen will. Der Körper ist dann aber nicht mit Methyleugenol, sondern würde mit dem noch nicht dargestellten Methyläther des Iseugenols identisch sein. Die optische Prüfung könnte auch in diesem Falle leicht die gewünschte Aufklärung geben ¹⁾).

Amsterdam, den 25. November 1889.

563. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Pyrrole.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem haben wir der Gesellschaft in einer ausführlichen Abhandlung ²⁾ einige Versuche mitgetheilt, welche die Annahme, dass das Pyrrol durch die Einwirkung von Hydroxylamin in das Succindialdoxim verwandelt werde, ausserordentlich wahrscheinlich erscheinen liessen. Den endgiltigen Beweis, dass in dem von Ciamician und Dennstedt entdeckten, bei 173° schmelzenden Körper wirklich das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds vorliege, konnten wir jedoch damals nicht liefern. Zur Entscheidung dieser Frage boten sich zwei verschiedene Wege dar: erstens konnte durch die Darstellung des freien Aldehyds aus dem Oxim die Constitution dieses letzteren in unzweideutiger Weise festgestellt werden; zweitens waren aber auch aus dem Verhalten des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols gegen Hydroxylamin wichtige Aufschlüsse zu erwarten, denn bei unserer Auffassung der Reaction war in dem letzteren Falle die Bildung des schon beschriebenen Dioxims des Acetylacetons zu gewärtigen.

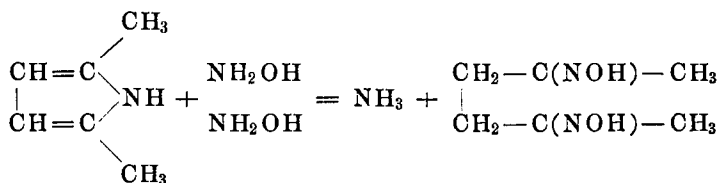
¹⁾ Ich beabsichtige eine Reihe anderer Körper in der angegebenen Richtung zu prüfen.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1968.

Wir haben vorläufig den zweiten, leichteren Weg eingeschlagen, obwohl derselbe zu keinem directen Beweis führt, weil er eine rasche Beantwortung der Frage ermöglichte.

Die hier nur kurz zu beschreibenden Versuche zeigen, dass wir uns in unserer Voraussetzung nicht getäuscht haben, da das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol sich leicht und fast vollständig in das von C. Paal¹⁾ entdeckte Acetonylacetoxim verwandeln lässt.

Die Reaction ist offenbar eine Umkehrung der Knorr- und Paal'schen Synthesen der Pyrrole aus den γ -Diketonen:



und wird sich wahrscheinlich auf die verschiedenen Homologen des Pyrrols ausdehnen lassen.

In der vorliegenden Mittheilung können wir nur über wenige vorläufige Versuche berichten und möchten die Veröffentlichung derselben durch den Umstand rechtfertigen, dass unsere bevorstehende Uebersiedelung nach Bologna den raschen Fortgang unserer Arbeit etwas hemmen wird.

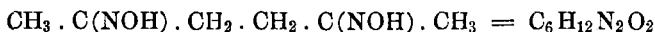
Wenn man eine Lösung von 1.2 g reinem $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol²⁾ in 10 g 95procentigem Alkohol mit 1.1 g kohlensaurem Natron und 1.8 g salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade kocht, so bemerkt man schon nach ungefähr zwei Stunden an dem Anflug von kohlensaurem Ammon, der sich am Kühlerrohr bildet, dass die erwartete Umbildung erfolgt. Letztere ist nach 6 stündigem Sieden beendet, und bei der darauffolgenden Destillation des Lösungsmittels im luftverdünnten Raume gehen mit dem Alkohol nur sehr geringe Mengen des unveränderten Pyrrols über. Der über Schwefelsäure völlig ausgetrocknete Rückstand liefert beim wiederholten Auskochen mit Aether in 90procentiger Ausbeute das Acetonylacetoxim, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol leicht gereinigt werden kann. Das von uns erhaltene Präparat zeigte alle Eigenschaften der von Paal beschriebenen Verbindung und schmolz, wie das zum Vergleiche aus dem Acetonylaceton dargestellte Dioxim, genau bei 136.5°. —

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 59.

²⁾ Das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol wurde aus dem Acetonylaceton nach der Vorschrift von Paal bereitet und siedete constant bei 166—167° bei 764.5 mm Druck. Das verwendete Präparat wurde auf seine Reinheit durch die Analyse geprüft.

C. Paal giebt den Schmelzpunkt 134—135^o, unsere Angabe bezieht sich auf die corrigirte Temperatur.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel:



in vollkommener Uebereinstimmung stehen.

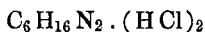
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
C	50.00	50.00 pCt.
H	8.48	8.33 »

Wir haben in unserer obenerwähnten Mittheilung gezeigt, dass das aus dem Pyrrol erhaltene Dioxim sich ziemlich glatt durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Tetramethyldiamin überführen lässt; mittlerweile hat auch von Baeyer¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass auf diesem Wege die Dioxime leicht in die entsprechenden Diamine zu verwandeln sind, indem er das dem Succindialdioxim in mancher Hinsicht vergleichbare Dioxim des Diketohexamethylens zu dem *p*-Diamidohexamethylen reducirt hat.

Wir haben daher versucht, ob die Reaction auch in unserem jetzigen Falle ausführbar wäre, und konnten in der That das Acetylacetoxim in eine Base verwandeln, welche die Zusammensetzung des neulich von C. Paal²⁾ durch Reduction des Diphenylhydrazons des Acetylacetons dargestellten Diamidohexans besitzt.

Man trägt z. B. in die alkoholische Lösung von 1 g Dioxim in 100 ccm Eitelalkohol bei gelinder Wasserbadwärme nach und nach 10 g Natrium ein und destillirt nach Auflösung des Metalls die mit Wasser versetzte alkalische Flüssigkeit im Dampfstrom. Der zunächst übergehende Alkohol enthält kleine Mengen von Ammoniak, die späteren Antheile sind eine wässrige Lösung der Base, welche durch Eindampfen mit Salzsäure ein weisses, krystallinisches Chlorhydrat liefert. Die Menge desselben beträgt ungefähr die Hälfte derjenigen des angewandten Oxims. Da Hr. Paal sich die nähere Untersuchung des Diamidohexans vorbehalten hat, haben wir uns vorläufig darauf beschränkt, die Zusammensetzung des von uns erhaltenen Salzes durch die Analyse festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorhydrat wiederholt aus eitelalkoholischer Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, nicht zerfliessliche, krystallinische Körner, welche der Formel



entsprechende Zahlen lieferten.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2171.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1854.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}N_2Cl_2$
C	38.50	38.09 pCt.
H	9.89	9.52 »

Ob in den abfallenden alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen das Chlorhydrat des ebenfalls von Paal beschriebenen $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrolidins enthalten ist, können wir vorläufig nicht bestimmen, der etwas zu hoch ausgefallene Kohlenstoffgehalt des von uns analysirten Salzes würde indessen darauf hinweisen.

Wir werden die Versuche über das Verhalten der Oxime der Mono- und Diketone und der Aldehyde bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol fortsetzen und hoffen darüber in nicht allzulanger Frist der Gesellschaft berichten zu können.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir einige Versuche auch mit dem unsymmetrischen $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol angestellt haben. Dieselben haben jedoch vorläufig noch nicht zu einem bestimmten Resultate geführt: das *m*-Dimethylpyrrol liefert mit Hydroxylamin eine zähflüssige, wasserlösliche Verbindung, welche stark reducirende Eigenschaften besitzt, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol liefert sie jedoch auch eine Base, welche ebenfalls die Zusammensetzung eines Diamidohexans zu besitzen scheint.

Unsere weiteren Versuche werden lehren, ob die von uns aufgefundene eigenthümliche Umsetzung der Pyrrole mit Hydroxylamin den Charakter einer bei dieser Körperklasse allgemeinen Reaction besitzt, und ob sich dieselbe auch auf damit verwandte Körper, wie z. B. die Indole, übertragen lässt.

Padua. Istituto Chimico, den 27. November 1889.

564. C. A. Bischoff: Ueber substituirte Bernsteinsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die soeben erschienene Notiz der Herren Karl Auwers und Victor Meyer¹⁾ veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich bei ausgedehnten Versuchen mit dem α -Bromisobuttersäureester zu derselben Ueberzeugung schon länger gekommen bin, welche die genannten Herren ausgesprochen haben: dass nämlich der α -Bromisobuttersäureester auch Derivate liefert, welche man von dem β -Brom-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3005.