

in anderen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sich beim Erhitzen von 200° an bräunt, und bei 270° ganz schwarz geworden ist. Die Analyse ergibt die Formel  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_4 \\ \text{N}_2\text{H}_4\text{C}_4 \end{matrix} \cdot 4 \text{HCl}$ .

Analyse Ber. Procente: C 31.44, H 6.40, N 16.30, HCl 42.35.  
 Gef. » » 31.60, » 6.66, » 16.51, » 42.14.

### Verbindung von Piperazin mit Aldehyden.

#### 1) mit Benzaldehyd.

Beim Mischen der Bestandtheile (Benzaldehyd im Ueberschuss) entsteht sowohl beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 60° ein fester Körper, der sofort nach dem Waschen mit Aceton weiss ist, aber bereits im Exsiccator gelb wird und nach Bittermandelöl riecht. Es findet also, wie auch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, Zersetzung statt.

#### 2) mit Formaldehyd.

Beim Erhitzen von Formaldehyd mit Piperazin (ersteres im Ueberschuss) in ca. 40 procentiger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei 70° entsteht eine schwach grüne Flüssigkeit. Lässt man das Wasser bei 70° verdunsten, so resultirt eine schwach grüne Masse, die bei 70° getrocknet wird und dann weiss erscheint. Sie bräunt sich von 170° an und ist bei 225° zusammengesintert und ganz schwarz geworden. Die Substanz war, weil kein Lösungsmittel zum Umkrystallisiren gefunden wurde, nicht ganz rein. Die Analyse stimmt auf die Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 49.31, H 9.58, N 19.17.  
 Gef. » » 49.74, » 9.25, » 19.45.

### 284. A. Ladenburg: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung.

(Eingegangen am 24. Juni.)

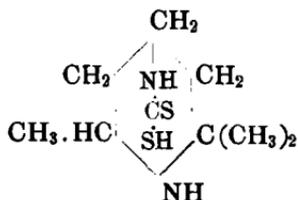
Die vorstehenden Versuche, die auf meine Anregung entstanden sind, zeigen, dass es nach den bekannten Methoden nicht gelingt, die 2 Imidowasserstoffe des Piperazins durch ein 2-werthiges Radical wie CO, CS oder CH<sub>2</sub> etc. zu ersetzen. Aehnliche Erfahrungen hat, wie Harries<sup>1)</sup> berichtet, auch Hofmann gemacht, dem es in keiner Weise gelingen wollte, das Triäthylendiamin darzustellen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 336.

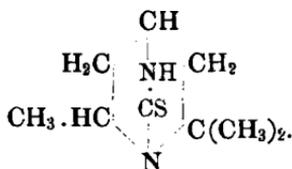
Fragt man nach dem Grund dieser negativen Resultate, so kann dieser wohl nur darin gefunden werden, dass Verbindungen wie die in Aussicht genommenen nicht existiren und dieses kann kaum anders gedeutet werden, als dass sterische Gründe die Bildung solcher condensirter Ringe mit Paraverkettung verhindern.

Dadurch wird offenbar die Frage angeregt, ob überhaupt condensirte Ringe mit Paraverkettung existiren. Ich glaube, man kann diese Frage verneinen, wenn auch gegen diese Ansicht ein Versuch von Harries angeführt werden kann.<sup>1)</sup>

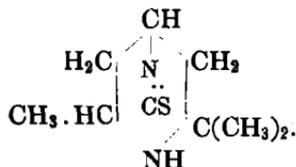
Dieser hat nämlich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff aus Aminotrimethylpiperidin ein Thiocarbamat erhalten, dem er die folgende Formel giebt:



Dasselbe spaltet bei der Behandlung mit Sublimat  $\text{H}_2\text{S}$  ab und liefert nach Harries einen Thioharnstoff von folgender Formel:



Man könnte aber auch annehmen, dass der durch Schwefelwasserstoffaustritt entstandene Körper ein dem Senföl ähnliche Constitution besässe und ihn folgendermaassen formuliren:



Allerdings hat Harries, der diesen Einwand vorausgesehen hat, nachgewiesen, dass die Verbindung sich nicht, wie dies bei anderen Senfölen der Fall ist, mit Anilin vereinigt. Mir erscheint aber trotz dieser Thatsache die letzte Formel nicht definitiv beseitigt, da dieses

<sup>1)</sup> l. c. Ich glaube, vorläufig veröffentlichte Versuche von Knoevenagel nicht in die Discussion ziehen zu sollen.

Senföl gleichzeitig ein Imin ist und dadurch basischen Charakter besitzt. Ob solche Körper sich auch mit Anilin verbinden, ist bisher nicht erwiesen.

Ich meine daher, dass durch Harries' Versuche, die prinzipielle Frage ob condensirte Kerne mit Paraketten existiren, nicht definitiv gelöst ist und glaube, dass eine Entscheidung im positiven Sinne erst dann erbracht wäre, nachdem so viele Versuche, derartige Formelbilder zu verwirklichen, zu negativen Ergebnissen geführt haben, wenn eine Thatsache gefunden wird, die eine andere Deutung überhaupt nicht zulässt.

Ich meine also, dass, solange unsere Formeln ihre frühere Bedeutung behalten sollen, d. h. Bilder sein sollen, für thatsächliche Verhältnisse oder Vorstellungen erwecken sollen, die wir verwirklichen können, wir vorläufig nicht Formeln gebrauchen dürfen, die condensirte Kerne mit Paraverkettung enthalten.

### 285. C. U. Zanetti und A. Cimatti: Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Seit den Untersuchungen von Ciamician und Dennstedt über die Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf das Pyrrol sind auf diesem Gebiete keine weiteren derartigen Versuche veröffentlicht worden; im Hinblick auf das Interesse, welches die hydrirten Pyrrolbasen beanspruchen, haben wir uns vorgenommen, verschiedene Pyrrol-derivate dem Hydrirungsprocess zu unterwerfen. Wir müssen hier allerdings gleich vorausschicken, dass, wie es scheint, nicht alle Pyrrole sich dem Stammkörper analog verhalten; vielmehr hat es sich, z. B. in dem vorliegenden Falle erwiesen, dass die Reaction einen ganz unerwarteten Verlauf nehmen kann<sup>1)</sup>.

Wenn man das symmetrische  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol<sup>2)</sup> mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung nach dem Vorbilde der Pyrrolindarstellung mehrere Tage lang kocht, entsteht ein Basengemenge, aus welchem wir vorderhand eine Verbindung der Formel



abscheiden konnten. Ueber die Constitution dieses Körpers können

<sup>1)</sup> Das eigenthümliche Verhalten des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols und das steigende Interesse, welches das Pyrrolidin, als Muttersubstanz einiger Pflanzenbasen, gegenwärtig beansprucht, haben mich veranlasst, die Reduction der Pyrrole einem erneuerten, eingehenderen Studium zu unterwerfen, worüber in Balde berichtet werden wird. G. Ciamician.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 225.