

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 nascirendem 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 kann¹⁾.

Wenn man das symmetrische $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol²⁾ 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

¹⁾ 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.

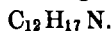
²⁾ Diese Berichte 18, 225.

wir nichts mit Bestimmtheit aussagen; seine Eigenschaften erinnern in manchen Punkten an die Dihydropyridine, welche durch Methylierung des Pyrrols entstehen. Wir hoffen in Bälde auf diese Frage zurückkommen zu können.

Das $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol wurde, wie gesagt, nach dem Verfahren von Ciamician und Dennstedt¹⁾ mit Zinkstaub und Essigsäure (1.06) behandelt, und das Reactionsproduct nach derselben Methode weiter verarbeitet. Bei der Destillation des erhaltenen rohen Chlorhydrates mit Kali bemerkten wir jedoch, dass wider alle Erwartung die übergehende Base einen sehr eigenthümlichen Geruch besass, sich in Wasser schwer löste und an der Luft leicht röthete. Alle diese Eigenschaften liessen uns sofort erkennen, dass es sich hier nicht um ein Dimethylpyrrolin handeln konnte, sondern dass eine Verbindung ganz anderer Natur entstanden war.

Die Base wurde wieder in Salzsäure gelöst, wobei eine grünliche, rothschillernde Flüssigkeit entstand, und der durch Eindampfen erhaltene, stark gefärbte Salzurückstand, zur Entfernung des gebildeten Salmiaks, mit Alkohol ausgezogen. Das gereinigte Chlorhydrat liefert, aus einem Gemenge von Methylalkohol und Aether krystallisirt, kleine zu Warzen vereinigte Nadeln, welche bei 242—244° schmelzen; in den Mutterlaugen sind jedoch andere, noch nicht näher untersuchte Substanzen enthalten. Da sich das erwähnte Chlorhydrat seiner grossen Löslichkeit halber nicht gut reinigen liess, haben wir es durch Fällung mit Pikrinsäure in wässriger Lösung in das Pikrat verwandelt. Letzteres entsteht als kanariengelbe Fällung, die, aus 75-procentigem Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt, kurze Nadeln bildet, welche gegen 200° schmelzen.

Aus dem Pikrate haben wir nun die Base wieder freigemacht. Bei der Destillation mit Kali im Dampfstrom geht sie als ein leicht erstarrendes Oel über, welches sich an der Luft rosenroth färbt. Die feste Krystallmasse wurde aus Petroläther umkrystallisirt. Wir haben sie in Form von langen, farblosen, bei 74—75° schmelzenden Nadeln erhalten, die jedoch, auch im Vacuumexsiccator, sich leicht etwas röthen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N$.

Procente: C 82.28, H 9.71.

Gef. » » 82.47, 82.31, » 9.90, 9.70.

» Ber. für $C_{12}H_{19}N$.

Procente: C 81.35, H 10.73.

Die um zwei Wasserstoffe reichere Formel, $C_{12}H_{19}N$, scheint somit ausgeschlossen zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1536.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, scheidet sich als hellgelbe Fällung aus und krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gelben, bei 241—242° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: C 37.94, H 4.74, Pt 25.56.

Gef. » » 37.54, 37.58, » 5.04, 5.08, » 25.65, 25.70, 25.62.

Bologna, 27. Juni 1897.

286. M. Dennstedt: Vereinfachung der organischen Elementar-Analyse.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 22. Juni, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die jetzt allgemein üblichen Methoden der organischen Elementar-Analyse haben sich zu einem hohen Grade von Umständlichkeit entwickelt, die sich besonders dann empfindlich bemerkbar macht, wenn neben den gewöhnlichen organischen Elementen (C, H, N) auch noch Halogen und Schwefel zu bestimmen sind.

Schon im Jahre 1864 hat Warren¹⁾ eine Methode angegeben, um in organischen Substanzen neben Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Operation auch Chlor oder Schwefel zu bestimmen.

Er verbrennt im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom, benutzt als Sauerstoff übertragendes Mittel Kupferoxyd-Asbest und hält bei chlorhaltigen Substanzen das Chlor mit besonders vorsichtig hergestelltem braunem Kupferoxyd zurück, das, durch einen besonderen eisernen Kasten geschützt, auf etwa 350° erhitzt wird. Bei schwefelhaltigen Substanzen wird der Schwefel in ähnlicher Weise durch Bleisuperoxyd zurückgehalten. Nach der Verbrennung, wobei Wasser und Kohlensäure wie gewöhnlich gesammelt und gewogen werden, wird im ersten Falle zur Chlorbestimmung der gesammte Rohrinhalt mit verdünnter Salpetersäure, im zweiten Falle zur Schwefelbestimmung mit einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung ausgezogen, und in den so erhaltenen Lösungen das Chlor oder die Schwefelsäure nach bekannten analytischen Methoden bestimmt. Eine gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Schwefel hat Warren nicht versucht. Die Hoffnung Warren's, dass diese Methode allen anderen vorgezogen werden würde, hat sich nicht erfüllt.

Das ist nicht zu verwundern, denn das Verfahren ist nicht viel einfacher, als wenn man Chlor oder Schwefel neben der Verbrennung in bekannter Weise bestimmt. Eine solche Methode hat jedoch nur

¹⁾ Z. f. analyt. Chem. 5, 169.