

flüchtige Substanzen übergegangen. Dass das erwähnte Oel Cyanaceton enthalten könnte, ist zwar nicht absolut unmöglich, indess wenig wahrscheinlich. Das reine Cyanaceton ist sicher noch nie erhalten worden und ist jedenfalls eine höchst veränderliche Substanz, deren Condensationsfähigkeit durch das im gleichen Sinne wirkende, zu seiner Bildung nöthige Cyankalium noch gesteigert wird. — Aehnliches hat zufolge einer vor Kurzem erschienenen Arbeit Hr. A. Held¹⁾ beobachtet: bei der Ketonspaltung des Cyanacetessigäthers entsteht ebenfalls nicht Cyanaceton, sondern ein bimoleculares Condensationsproduct (Dicyanmesityloxyd). Die vorliegende kurze Mittheilung dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung bezweckt zugleich, Hrn. Obrégia die Vollendung derselben zu sichern.

Zürich, im Mai 1890.

226. A. Hantzsch: Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten.

(Eingegangen am 21. Mai.)

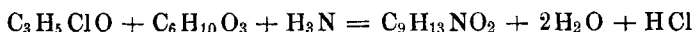
Bei Verfolgung der verschiedenen synthetischen Versuche, welche sich um das Chloraceton gruppiren, wurde gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass sich dasselbe auch mit Acetessigäther und Ammoniak zu einer krystallisirenden Substanz vereinigt. Dieselbe entsteht in reichlichster Menge, indess auch so immer nur in einer Ausbeute von höchstens 20 pCt. des Ausgangsmateriales, und neben viel öligen Producten, wenn man gleichmoleculare Mengen von Chloraceton und Acetessigäther langsam mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak versetzt. Hierbei erhält man zunächst eine klare Flüssigkeit, welche sich indess rasch erwärmt und schliesslich unter lebhaftem Sieden ein braunes Oel abscheidet. Dasselbe wird in verdünnte Salzsäure eingetragen, wodurch sich dasselbe zum grösseren Theile löst, zum kleineren zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die letztere wird nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in sehr stark glänzenden, derben Prismen von hellblauer Fluorescenz erhalten, schmilzt alsdann bei 116—117° und ist in organischen Flüssigkeiten ziemlich leicht, dagegen in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich. Zur Analyse ist sie wiederholt aus Alkohol umzu-krystallisiren und schliesslich in ätherischer Verdünnung mit Säure

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 18, 468.

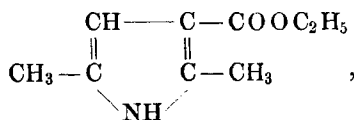
und Alkali zu waschen, da sie, wie die ersten analytischen Zahlen ergaben, von einer hartnäckig anhaftenden stickstoffreicheren Substanz begleitet wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{13}NO_2$.

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gefunden	
C	64.6	63.9	— pCt.
H	7.7	7.9	— »
N	8.4	—	8.6 »

Sie entsteht somit nach der Gleichung:



und erwies sich als 2,5-Dimethylpyrrolcarbonsäureäther,



welcher bereits von Knorr¹⁾ aus dem ebenfalls synthetisch erhaltenen Dicarbonsäureäther dargestellt worden ist. Dem entsprechend verseifte er sich mit kochendem alkoholischem Kali zu der auch schon von Knorr beschriebenen Dimethylpyrrolcarbonsäure,



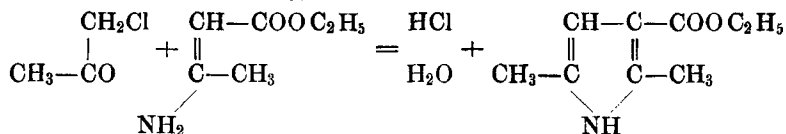
welche durch Salzsäure gefällt und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt alle charakteristischen Eigenschaften derselben zeigte. Der Metallgehalt ihres Silbersalzes betrug 43.6 pCt., gegenüber dem berechneten von 43.9 pCt. Das durch Destillation ihres Kalksalzes mit Kalk gewonnene 2,5-Dimethylpyrrol, $C_4 \langle \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array} \rangle NH$, erwies sich als solches durch seinen beissenden Geruch und seinen bei 164⁰ uncorr. gefundenen Siedepunkt, ist also unzweifelhaft das 2,5- und nicht das erst bei 171⁰ siedende 2,4-Dimethylderivat.

	Ber. für C_6H_9N	Gefunden
C	75.7	75.1 pCt.
H	9.5	9.6 »

Dass bei dieser Synthese ein Derivat des 2,5-Dimethylpyrrols gebildet wird, ist insofern etwas auffallend, als man erwarten konnte, dass das Ammoniak zuerst mit dem Chloraceton Amidoaceton bilden und erst dieses mit Acetessigäther condensirt werden würde; hierbei müsste jedoch der Ester des 2,4-Dimethylpyrrols entstehen. Da dem aber nicht so ist, hat man obige Synthese so zu deuten, dass das Ammoniak zuerst mit Acetessigäther zu Amidocrotonsäureäther zu-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1558.

sammentritt, und dass dieser letztere alsdann mit dem Chloraceton das Derivat des 2.5-Dimethylpyrrols erzeugt:



Die Ausführung der zu diesen beiden Mittheilungen gehörenden Versuche habe ich Hrn. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

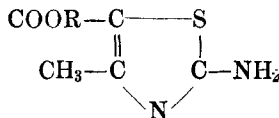
Zürich, im Mai 1890.

227. A. Hantzsch: Ueber die »Diazothiazole« und ihre Umsetzungen.

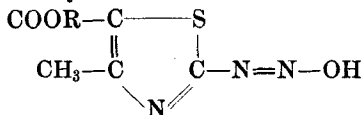
(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Amidothiazole lassen sich bekanntlich in Form ihrer Salze in wässriger Lösung durch salpetrige Säure »diazotiren«; d. i. die so erhaltenen Flüssigkeiten geben beim Kochen mit Alkohol nach G. Popp¹⁾ Thiazole und bei der Condensation mit Phenolen und aromatischen Aminen nach V. Traumann²⁾ Azofarbstoffe der Thiazolreihe. Sie verhalten sich also in diesen beiden Punkten ganz analog den Diazobenzolsalzen; allein wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit waren sie bisher noch nicht in fester Form gewonnen und analysirt worden, sind also immer noch hypothetischer Natur geblieben. Ebenso wenig waren die übrigen typischen Reactionen der Diazoverbindungen in der Thiazolreihe untersucht worden.

Hr. Wohmann hat nun gefunden, dass sich unter gewissen Umständen Diazothiazole, zwar nicht in Form von Salzen, wohl aber in Form von Hydraten isoliren lassen. Aus dem methyilirten Amidothiazolcarbonsäureäther



ist das Hydrat des methyilirten Diazothiazolcarbonsäureäthers



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 273.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 39.