Die von der Formel $C_{20}H_{24}N_4$ verlangte Zahl ist 316. Obwohl auch das der höchsten Concentration (die Lösung war fast gesättigt) entsprechende Moleculargewicht zu niedrig gefunden wurde, so halten wir doch die obige Formel für erwiesen und wird dadurch auch die Zusammensetzung der Ach'schen Base sichergestellt.

Aus dem Phenylsuccinazon entsteht somit durch Abspaltung einer Molekel Phenylhydrazin:

ein Pyridazinderivat, dem die doppelte Formel $C_{20}H_{20}N_4$ zukommt.

Die Constitution dieser Doppelmolekel bleibt vor der Hand unbestimmt und kann nur durch weitere Versuche näher aufgeklärt werden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir auch beim Acetonyl-acetonazon ähnliche Beobachtungen gemacht haben, und dass wir gedenken, diese Untersuchungen auch auf die Dihydrazone der anderen γ -Diketone auszudehnen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium. 16. Juni 1890.

274. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber das Verhalten der Pyrrole gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor einigen Monaten haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Pyrrole dieselben in die Dioxime der entsprechenden γ -Diketone verwandelt werden¹⁾. Wir haben auf diese Weise das Pyrrol in das Succindialdoxim und das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol in das Acetonylacetoxim übergeführt. Unsere nächste Aufgabe war, zu untersuchen, ob diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig sei, d. h. ob alle Pyrrol-derivate in die betreffenden Ketondioxime verwandelt werden könnten.

Wir haben zunächst die Richtigkeit der von uns aufgestellten Gleichungen an einem tertiären Pyrrol, an dem *n*-Aethylpyrrol geprüft. Zur Erklärung der Oximbildung aus den Pyrrolen haben wir immer angenommen, dass dabei die Imingruppe in Form von Ammoniak austrete und dass auf diese Weise die Auftrennung des Pyrrolrings erfolge. Der directe experimentelle Beweis für diese Auffassung wurde jedoch bis jetzt nicht erbracht: wir haben uns zwar

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3176.

stets von der Gegenwart von Ammoniak in der Reactionsflüssigkeit überzeugt, doch hätte das letztere auch durch Reduction des Hydroxylamins entstanden sein können. — Bei Anwendung des *n*-Aethylpyrrols liegt die Sache anders, da in diesem Falle die Bildung von Aethylamin neben dem Succinaldoxim zu gewärtigen ist:

Der Versuch verläuft in der That im Sinne obiger Gleichung. Kocht man reines *n*-Aethylpyrrol (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) und wasserfreiem kohlensaurem Natrium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (auf 1 Theil des Pyrrols 10 Theile 95 pCt. Alkohol) einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man nach Destillation des Alkohols und des unangegriffenen Aethylpyrrols einen nur zum Theil in Wasser löslichen Rückstand. Die unlösliche Verbindung ist das Succinaldoxim und in dem Filtrate kann das Aethylamin durch das Platindoppelsalz leicht nachgewiesen werden. Wir haben durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit mit Aetzkali eine stark basische Lösung erhalten, aus welcher wir durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid das gesuchte Chloroplatinat abscheiden konnten.

	Gefunden	Ber. für (C ₂ H ₅ NH ₂ HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	38.96	38.94 pCt.

Wir wollen gleich hervorheben, dass das *n*-Aethylpyrrol eine geringere Ausbeute an Succinaldoxim liefert als das Pyrrol; aus dem Ersteren haben wir eine 20 procentige, aus dem letzteren eine 35 procentige Ausbeute, beide auf 100 Theile Ausgangsmaterial bezogen, erhalten. — Das *n*-Phenylpyrrol (C₆H₅NC₄H₉), in gleicher Weise behandelt, bleibt gänzlich unverändert.

Dieses verschiedene Verhalten der Pyrrolderivate bei der Hydroxylaminreaction hat sich im weiteren Verlauf unserer Untersuchung in auffallender Weise kundgegeben, so dass wir am Schlusse dieser Mittheilung noch besonders darauf zurückkommen werden.

Zur Prüfung des Einflusses, den die Stellung der Radicale zum Stickstoffatom der Pyrrole in ihrem Verhalten gegen das Hydroxylamin ausübt, haben wir das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol, in der schon öfters beschriebenen Weise und unter denselben Bedingungen, der Einwirkung des Hydroxylamins ausgesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei diesem Pyrrol mit Leichtigkeit und schon nach 7 stündigem Kochen ist die Reaction in sofern als beendet zu betrachten, als ein weiteres Sieden die Ausbeute an Dioxim nicht wesentlich erhöht. Zur Gewinnung des letzteren wird zunächst der Alkohol abdestillirt, wobei jedoch das unangegriffene Dimethylpyrrol nur zum Theile entfernt werden kann. Der Rückstand ist eine halb feste, braun gefärbte Masse,

die sich in Wasser vollständig löst, und die zunächst nach Versetzen mit Aetzkali mit Aether erschöpft wird. Auf diese Weise lässt sich das unveränderte Pyrrol vollständig ausziehen, während die neue oximartige Verbindung an Kali gebunden in der Lösung zurückbleibt. Durch Einleiten eines starken Kohlensäurestromes wird das Oxim wieder frei gemacht und kann, nach Sättigung der wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat, durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden. Der Aetherrückstand ist eine gelbbraune, äusserst dickflüssige Masse, welche mitunter ausserordentlich schwer zur Krystallisation gebracht werden kann. Wir haben oft wochenlang die Verbindung im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, ohne dass sie fest geworden wäre, während sie sich ein anderes Mal von selbst binnen wenigen Tagen in eine feste Krystallmasse verwandelt hatte. Sobald es fest geworden, kann das Oxim leicht durch Auskochen mit Aether, worin die krystallisirte Verbindung sehr schwer löslich ist, gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise kleine Nadeln oder Prismen von lichtgelber Farbe, welche bei 87—90° zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse führte zu der Formel:

welche einem Dioxim entspricht, das mit dem Acetonylacetondioxim gleich zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
C	49.94	50.00 pCt.
H	8.59	8.33 »

Die Bildung dieses Körpers ist offenbar durch die folgende Gleichung zu erklären:

und ist derselbe als Dioxim eines Ketoaldehyds und zwar als Dioxim des α -Methylälvulinaldehyds zu betrachten:

Aus diesem Ketonaldehyd würde man ohne Zweifel durch Einwirkung von Ammoniak das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhalten.

Das neue Dioxim ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, schwer löslich in Aether. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und das ammoniakalische Silbernitrat.

Mit dem letztgenannten Reagens erhält man im Anfang eine gelbliche Fällung, die sich jedoch nach kurzer Zeit schwärzt. Das Dioxim bildet mit Leichtigkeit eine Dinatriumverbindung, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NONa}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NONa})]$, wenn man seine

eitelätherische Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylats versetzt. Die entstehende Fällung lässt sich durch Behandlung mit wasserfreiem Alkohol und Aether reinigen und bildet, nach dem Trocknen im Vacuum, ein gelblichweisses Pulver, das ausserordentlich leicht zerflüsslich ist. Eine Natriumbestimmung dieses Körpers lieferte die folgenden Zahlen, welche auf die angegebene Zusammensetzung hindeuten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}Na_2N_2O_2$
Na	23.90	24.46 pCt.

Aus 100 Theilen $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhält man 55 Theile des entsprechenden Dioxims.

Das α -Methylävlindioxim lässt sich durch Reduction mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise in ein Diamin verwandeln, welches mit dem aus dem Acetonylacetondioxim erhaltenen gleich zusammengesetzt ist. Die neue Base, die wir $\alpha\beta'$ -Dimethyl-tetramethylen-diamin nennen möchten, hat zweifelsohne die folgende Constitution:

und erinnert in ihren Eigenschaften sehr an die isomere Verbindung, das $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-tetramethylen-diamin (2,5-Diamidohexan), welches von J. Tafel¹⁾ entdeckt und näher untersucht wurde:

Sie hat denselben Siedepunkt 175° und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die an der Luft raucht und einen durchdringenden, ammoniakalischen Geruch besitzt.

Das neutrale Oxalat, $[C_4H_6(CH_3)_2(NH_2)_2 \cdot C_2H_2O_4]$ bildet weisse, feine Nadeln, die bei 244° schmelzen und in Alkohol schwerlöslich sind. Zu seiner Reinigung wurde das Salz in wässrigem, siedendem Alkohol gelöst und mit Eitelalkohol gefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2C_2H_2O_4$
C	46.45	46.60 pCt.
H	9.04	8.74 »
N	13.94	13.59 »

Das Chloroplatinat fällt aus der wässrigen Lösung der salzsäuren Verbindung auf Zusatz von Platinchlorid in orangegelben Kryställchen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$
Pt	36.88	37.01 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1859. Siehe auch J. Tafel und A. Neugebauer, diese Berichte XXIII, 1544.

Das Chloroaurat bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche durch Eindampfen im Vacuum der mit Goldchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats sich langsam ausscheiden.

Unter den von uns untersuchten phenylirten Pyrrolen lässt sich nur das $\alpha\alpha'$ -Methylphenylpyrrol, $[\text{C}_4\text{H}_2(\overset{\alpha}{\text{CH}_3})(\overset{\alpha'}{\text{C}_6\text{H}_5})\text{NH}]$ in eine oximartige Verbindung verwandeln; das $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol und das *c*-Tetraphenylpyrrol verhalten sich unter den gleichen Bedingungen vollkommen indifferent. Aber selbst beim Methylphenylpyrrol ist die Umwandlung eine sehr beschränkte und konnten wir nie mehr als 25 pCt. desselben in das Dioxim überführen. Der Versuch wurde in bekannter Weise ausgeführt. Nach Destillation des Alkohols haben wir den Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit Kali versetzt und das ungelöste Pyrrol durch Filtration zurückgewonnen. Beim Neutralisiren der kalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure erhält man eine milchige Trübung, die sich nach einiger Zeit in eine gelbgefärbte krystallinische Ausscheidung verwandelt. Letztere lässt sich durch Kochen mit Thierkohle in verdünnter weingeistiger Lösung reinigen; die beim Erkalten herausfallenden kleinen Nadelchen, einige Male aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen bei 108° und haben die Zusammensetzung des Dioxims des Acetophenonacetons

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
N	13.37	13.83	13.59 pCt.

Diese Verbindung ist jedoch unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellt worden. Vor einigen Jahren hat C. Paal ¹⁾ nur das Monoxim des Acetophenonacetons beschrieben, welches er durch directe Einwirkung des Hydroxylamins auf das Diketon in alkalischer Lösung erhielt. Wir haben zum Vergleiche das Dioxim bereitet und es vollständig übereinstimmend mit der aus dem $\alpha\alpha'$ -Methylphenylpyrrol dargestellten Verbindung gefunden. Wenn man das Acetophenonaceton in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und entwässelter Soda zusammenbringt, die Flüssigkeit schwach erwärmt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus, welche bei 123° schmelzen und das Monoxim darstellen. Wird jedoch die krystallinische Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit 24 Stunden durch stehen gelassen, so lösen sich die Nadeln wieder auf und aus der klaren Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser das Dioxim. Dasselbe lässt sich auf die oben angegebene Weise reinigen und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2868.

zeigt dann ebenfalls den Schmelzpunkt 108°. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
C	64.11	64.08 pCt.
H	7.19	6.80 »
N	13.87	13.59 »

Das Acetophenonacetondioxim ist in Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Wasser und Petroläther dagegen kaum löslich. Es wird von den ätzenden Laugen leicht aufgenommen und kann durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden.

Dasselbe indifferente Verhalten der phenylierten Pyrrole zeigen auch die Ester der Pyrrolcarbonsäuren, weder der α -Carbopyrrolsäuremethylester, noch der *n*-Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester werden durch Hydroxylamin verändert.

Indol und Thiophen und $\alpha\alpha'$ -Dimethylthiophen werden gleichfalls nicht angegriffen.

Wenn man die in der Pyrrolreihe bis jetzt gemachten Erfahrungen überblickt, so gelangt man alsbald zu der Ueberzeugung, dass der Widerstand, den der Pyrrolring der Einwirkung des Hydroxylamins entgegensetzt, nicht nur von der Natur der Radicale, welche die Pyrrolwasserstoffe ersetzen, sondern auch von ihrer Stellung zum Stickstoffatom abhängt. Es lässt sich diese Thatsache sehr leicht in auffälliger Weise zeigen, wenn man die Mengen von Dioximverbindungen, die unter gleichen Bedingungen aus den verschiedenen Pyrrolderivaten erhalten werden, übersichtlich zusammenstellt. In der folgenden Tabelle beziehen sich die Ausbeuten auf 100 Theile des angewandten Pyrrols:

- Pyrrol. Ausbeute an Succinaldioxim: 35 pCt.
 $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol. Ausbeute an Acetylacetondioxim: 90 pCt.
 $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol. Ausbeute an α -Methylävlindioxim: 55 pCt.
 $\alpha\alpha'$ -Methylphenylpyrrol. Ausbeute an Acetophenonacetondioxim: 25 pCt.
n-Aethylpyrrol. Ausbeute an Succinaldioxim: 20 pCt.
n-Phenylpyrrol, $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol, *c*-Tetraphenylpyrrol, α -Carbopyrrolsäuremethylester, $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester bleiben unverändert.

Aus diesen Beobachtungen geht zunächst hervor, dass negative Radicale wie die Phenyl- und die Carboxylgruppe die Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes wesentlich erhöhen. In ähnlicher Weise

wirkt die Gegenwart eines Radicals an Stelle des Iminwasserstoffs, und ist es hier wiederum die Phenylgruppe, welche den grösseren Widerstand bedingt. Dieses erhellt aus dem Verhalten des Pyrrols, des *n*-Aethyl- und *n*-Phenylpyrrols. Hingegen findet man, dass die Gegenwart der positiven Methylgruppe, namentlich in den α -Stellungen, die Aufspaltung des Pyrrolringes erleichtert, wie dies aus dem Vergleich der Dioximmengen, die aus Pyrrol, $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol und $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhalten werden, hervorgeht.

Es wird gewiss von Interesse sein, die hier angedeuteten Beziehungen durch das Studium einer noch grösseren Anzahl von Pyrrolderivaten zu erreichen und sollen diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden. Die Umsetzung der Pyrrole mit Hydroxylamin scheint uns besonders deshalb eine interessante Reaction zu sein, weil dabei in glatter Weise die Verwandlung des Pyrrolrings in Substanzen mit offener Atomkette erfolgt. Es wäre daher denkbar, dass die Menge des erhaltenen Dioxims einen Maassstab abgibt zur Beurtheilung der Widerstandsfähigkeit der Pyrrole im Allgemeinen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium, am 15. Juni 1890.

**275. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung
des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrolmethylketon.**

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem habe ich, am Schlusse einer Abhandlung über die Condensationsproducte des Pyrrolmethylketons mit Benzil, kurz angedeutet ¹⁾, dass sich das Aceton der Pyrrolreihe auch mit Säureestern verbinden kann. Ich habe die diesbezüglichen Versuche weiter fortgesetzt und bin nun in der Lage, über einen Theil der dabei erhaltenen Resultate zu berichten.

Nach den schönen Untersuchungen von Beyer und Claisen ²⁾ und von Claisen und Stylos ³⁾ condensirt sich Aceton und Acetophenon ohne Schwierigkeit mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat. Das α -Acetylpyrrol zeigt ein ähnliches Verhalten, obwohl die Reaction durch die Gegenwart des Pyrroliminwasserstoffs zum Theil anders verläuft.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1357.

²⁾ Diese Berichte XX, 2078.

³⁾ Diese Berichte XX, 2188.