



Weitere Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Vermuthung darzuthun haben.

94. A. Ladenburg: Ueber das Pyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon vor einiger Zeit habe ich angegeben¹⁾, dass bei der Reduction des Aethylencyanürs neben Tetramethylendiamin kleine Mengen von Pyrrolidin gebildet werden, wie ich durch Analyse des Goldsalzes nachweisen konnte.

Inzwischen habe ich grössere Mengen dieser noch wenig bekannten Base aus dem Tetramethylendiamin dargestellt, indem ich mich derselben Methode bediente, welche ich zur Darstellung des Piperidins aus Pentamethylendiamin benutzte, d. h. der Destillation des Chlorhydrats. Dabei will ich gleich bemerken, dass die Ausbeute an Iminbase eine wesentlich geringere ist, was zum Theil durch die grössere Schwierigkeit der Reindarstellung erklärt wird. Das Pyrrolidin liefert nämlich bei der Behandlung seines Chlorhydrats mit salpetrigsaurem Natrium nur sehr wenig Nitrosamin und dieses ist in Wasser leicht löslich, so dass es zur Reindarstellung nicht verwertet werden kann.

Deshalb wurde das Destillat des Tetramethylendiaminchlorhydrats mit Kali destillirt, die übergegangene Base mit Salzsäure neutralisiert und etwas eingedampft. Die Lösung wurde dann mit festem Kali

¹⁾ Diese Berichte XIX, 780.

und Aether versetzt, wobei das meiste Ammoniak entweicht und das Pyrrolidin in die ätherische Lösung übergeht, welcher es durch Salzsäure wieder entzogen wird. Daraus wurde ein Platinsalz dargestellt, das vollständig reines Pyrrolidinplatin war. Es wurde durch Kry stallisation aus verdünntem Alkohol in verschiedene Fractionen getheilt, doch gaben alle die gleichen Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. $(C_4H_9NHCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	35.07	35.18	35.29 pCt.
C	17.45	17.72	17.45 »
H	3.98	3.95	3.63 »

Dieses Platinsalz bildet hübsche orangefarbene Krystalle und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Chlorhydrat des Pyrrolidins ist zerfliesslich und eignet sich daher nicht zur Analyse. Das Jod cadmiumdoppelsalz krystallisiert sehr schön, ist aber in Wasser nicht sehr schwer löslich.

Zur Darstellung der freien Base ward das durch Destillation des Tetramethylendiaminchlorhydrats gewonnene Product in Wasser gelöst, vom Rückstand filtrirt und die Lösung zur Trockne gedampft. Der Rückstand ward mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und nach Entfernung des Lösungsmittels das Salz mit verdünnter Natronlauge sorgfältig destillirt und aus den ersten Destillaten die Base durch Kali abgeschieden und über festem Kali getrocknet.

Die so erhaltene Base zeigte starken Piperidingeruch, raucht an der Luft, namentlich bei schwachem Erwärmen und sotten bei 85—88°. (Ciamician und Magnaghi geben den Siedepunkt zu 82—83°. an.) Sie war übrigens wie die Analyse zeigte nicht ganz rein, wahrscheinlich noch mit etwas Tetramethylendiamin gemengt.

	Gefunden	Ber. für C_4H_9N
C	66.22	67.59 pCt.
H	13.68	12.68 »

Die Base wurde dann in das Jodwismuthdoppelsalz verwandelt, das als ein in Wasser fast unlöslicher rother Niederschlag ausfällt, der sich beim Stehen in hübsche Prismen verwandelt. Diese wurden direct zur Analyse benutzt, da sie sich beim Umkrystallisiren zerlegen.

	Gefunden		Ber. f. $3C_4H_9NHJ_2BiJ_3$
	I.	II.	
C	8.30	—	8.14 pCt.
H	1.85	—	1.69 »
Bi	23.17	23.12	23.46 »

Hier sei noch bemerkt, dass nach der ausserordentlichen Aehnlichkeit des Geruchs zu schliessen, das Pyrrolidin bei der Blüthe der ächten Kastanie (*Castanea vesca*) auftritt, dass es mir aber trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist, dies bestimmt nachzuweisen.

Ferner will ich erwähnen, dass das Studium der Imine in meinem Laboratorium fortgesetzt wird. So hat stud. Oldach das β -Methylpyrrolidin dargestellt und ist mit der Untersuchung seiner Eigenschaften beschäftigt. Dabei hat sich herausgestellt, dass es nicht identisch ist mit der kürzlich von Brieger bei Tetanusculturen isolirten Base $C_5H_{11}N$, welche aber höchst wahrscheinlich auch ein Imin ist.

Gemeinschaftlich mit stud. Abel habe ich das Aethylenimin dargestellt, was unerwartete Schwierigkeiten bot. Nach den uns bis jetzt bekannten Thatsachen ist die Identität mit dem Spermin noch nicht ausgeschlossen.

95. E. Dürkopf: Eine modifizierte Methode zur Darstellung von Pyridinbasen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 18. Februar.)

Da meine Versuche über das Aldehydcollidin grössere Mengen dieser Base in Anspruch nahmen, suchte ich ein Verfahren zu finden, das ergiebiger war als die Krämer'sche Methode. Ich habe gefunden, dass die oben genannte Base sich mit grosser Leichtigkeit durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Aldehyd gewinnen lässt. Das Reactionsproduct bildet eine braune, ölige Masse, aus welcher sich das Collidin durch geeignete Behandlung abscheiden lässt. Die Analysen ergaben, dass reines Collidin vorlag.

Ber. für $C_8H_{11}N$	Gefunden	
	I.	II.
C 79.34	79.12	78.87 pCt.
H 9.09	9.22	9.38 >

Diese Methode lässt die Darstellung einer grossen Anzahl von Pyridinbasen durch Anwendung verschiedener Aldehyde voraussehen. Ich werde auch die Aldehyde der Benzolreihe in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen.

Ferner habe ich die Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aceton studirt und auch hier stickstoffhaltige, wahrscheinlich hydrierte Pyridinbasen erhalten. Die weitere Untersuchung dieser Reactionsprodukte möchte ich mir vorbehalten und werde demnächst ausführlichere Mittheilungen folgen lassen.