

dieser Mittheilung besprochene Bildung von Aethylpyridin kaum zu erklären wäre. Dessenhalb halte ich die früher und auch hier in erster Linie gebrauchte Formel für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution des Tropins.

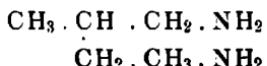
Bei den Versuchen, die hier und den 2 vorstehenden Mittheilungen beschrieben wurden, wurde ich durch meinen Assistenten stud. Elbel unterstützt, dem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

355. H. Oldach: Ueber das β -Methyltetramethylendiamin und das β -Methylpyrrolidin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Aus dem Nitril der Brenzweinsäure habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg durch Reduction mittelst Natrium und Alkohol die Base $C_5H_{14}N_2$



dargestellt. Durch Ammoniak-Entziehung entsteht aus derselben das β -Methylpyrrolidin und gelang es, dieses zu gewinnen, durch rasches Erhitzen des Chlorhydrats in Glaskugeln, wobei dasselbe ziemlich glatt in Salmiak und das Chlorhydrat des β -Methylpyrrolidins zerfällt.

Darstellung des β -Methyltetramethylendiamins.

6 g Brenzweinsäurenitril, das auf bekannte Weise durch Erhitzen von Propylenbromid mit Cyankalium dargestellt war, wurden mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, und 30 g Natrium rasch eingetragen. Die Reaction erfolgt unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit, die sich oft gegen Ende der Operation dunkelroth färbt. Nachdem das gebildete Natriumalkoholat durch Wasserzusatz zerlegt war, wurde der Alkohol abdestillirt, wobei eine reichliche Menge gebildeten Ammoniaks mit übergeht. Die Entfernung des letzteren wird hierdurch behufs Reingewinnung der Base in genügender Weise erreicht.

Aus der rückständigen Flüssigkeit ward die Base mit überhitzten Wasserdämpfen abgetrieben, das Destillat mit Salzsäure möglichst genau neutralisiert und eingedampft. Das so erhaltene rohe Chlorhydrat, welches sehr dunkel gefärbt und äusserst zerfliesslich ist, lässt

sich durch Umkristallisation nicht reinigen; ebensowenig gelang es, ein reines Platinsalz daraus zu erhalten. Ich habe daher das rohe Salz mit concentrirter Natronlauge zerlegt und die zur vollständigen Abscheidung erforderliche Menge festen Kalihydrats hinzugefügt, alsdann die dunkel gefärbte rohe Base abgehoben, mit Kali getrocknet und destillirt, wobei sie farblos übergeht. Bei der nach nochmaligem Stehenlassen über Kalistangen erfolgten fractionirten Destillation gelang es leicht, die Hauptmenge in einer Fraction zu erhalten, welche constant zwischen 172 und 173° sott und gemäss der Analyse die reine Base ist.

		Gefunden		Ber. für C ₅ H ₁₄ N ₂
	I.	II.	III.	
C	59.12	58.76	—	58.75 pCt.
H	13.81	13.69	—	13.74 »
N	—	—	27.79	27.51 »

Aus 30 g Cyanür wurden etwa 7 g reines Diamin erhalten.

Diese Ausbente ist ziemlich unbefriedigend im Gegensatz zu der fast quantitativ erfolgenden Umwandlung in Monaminbase, der das Cyanäthyl, und wohl auch andre Monocyanüre, bei Anwendung desselben Reductionsverfahrens unterliegen. Ich habe 5 g Propionitril mit der anderthalbfachen theoretischen Menge Natrium reducirt und dabei mit Leichtigkeit etwa 3 g richtig bei 49° siedendes normales Propylamin erhalten, ausser einer reichlichen Menge des schönen Platindoppelsalzes, das schon Mendius¹⁾ beschreibt.

Das β -Methyltetramethylendiamin ist eine, an der Luft stark rauchende, farblose Base, die begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Ihr Siedepunkt liegt bei 172—173°, das specifische Gewicht beträgt 0.8836 bei 20° gegen Wasser von 4°. Die Dampfdichtebestimmung nach der Hofmann'schen Methode ergab 3.42, statt berechneter 3.53, gegen Luft.

Das Chlorhydrat ist zur Analyse nicht geeignet. Lässt man die wässrige Lösung desselben verdunsten, entweder im Vacuum oder unter Anwendung von Wärme, so bildet sie einen dicken Syrup, aus dem erst nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure das Salz sich in meist concentrisch angeordneten Krystallmassen auszuscheiden beginnt.

Aehnlich verhält sich das Sulfat.

Das Platindoppelsalz scheidet sich in feinen Blättchen ab, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, bildet aber nur sehr kleine Krystalle, die

¹⁾ Liebig's Annalen CXXI, 133.

sich beim Erhitzen auf etwa 220° schwärzen. Aether-Alkohol löst sie nicht. Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₄ N ₂ · 2HCl, PtCl ₄
C	11.76	11.73 pCt.
H	3.32	3.13 ,
Pt	38.42	38.07 ,

Das Goldchlorid-Doppelsalz krystallisiert aus heißem Wasser in hübschen flachen klinischen Prismen. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100° entweicht; auch über Schwefelsäure und Calciumchlorid verwittern die Krystalle. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₅H₁₄N₂ · (HCl, AuCl₃)₂ + 2H₂O.

	Gefunden	Berechnet
C	7.40	7.34 pCt.
H	2.16	1.96 ,
Au	48.02	48.19 ,
2H ₂ O	4.33	4.40 ,

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei etwa 115° in seinem Krystallwasser, dagegen liegt der Schmelzpunkt des entwässerten Salzes bei 191°.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das salzaure Salz der Base zu kleinen, scharfkantigen, zugespitzten Prismen, die sich in Wasser leichter als Sublimat, und auch leicht in Alkohol lösen. Die Analyse scheint auf die Formel C₅H₁₀(NH₂, HCl)₂, 5HgCl₂ zu deuten.

	Gefunden	Berechnet
C	3.64	3.92 pCt.
H	1.19	1.05 ,
Hg	65.81	65.41 ,

Ferner wurde noch das pikrinsaure Salz dargestellt, welches sich beim Versetzen einer wässrigen Lösung des salzauren Salzes mit Natriumpikrat in hübschen Nadeln abscheidet, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Nachstehende Analysenresultate wurden erhalten.

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ (NH ₂) ₂ , 2OH, C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃
C	36.57	36.40 pCt.
H	3.76	3.58 ,
N	20.33	20.05 ,

Dieses Pikrat beginnt bei 150—160° sich zu zersetzen.

Die Lösung des salzauren β -Methyltetramethylendiamins wird durch Kaliumwismuthjodid nicht gefällt, Jodkalium erzeugt ein sich ölig abscheidendes Perjodid, das beim Stehen krystallinisch wird.

Brieger hat in Fäulnissproducten ausser dem Cadaverin, dessen Identität mit Pentamethylendiamin von Ladenburg¹⁾ nachgewiesen worden ist, noch zwei andere Basen von der Formel $C_5H_{14}N_2$ gefunden, nämlich das Saprin²⁾ und das Neuridin³⁾, von denen sich die von mir dargestellte Base in manchen Eigenschaften unterscheidet.

Darstellung des β -Methylpyrrolidins.

Wird das möglichst getrocknete Chlorhydrat der Base $C_5H_{10}(NH_2)_2$ in Glaskugeln portionsweise rasch destillirt, so tritt keine sehr beträchtliche Verkohlung ein. Zur Gewinnung der neuen Base löst man den dunkelroth gefärbten Inhalt der Gefäße in Wasser, versetzt mit concentrirter Natronlauge, fügt zur besseren Abscheidung der Base noch etwas festes Kalihydrat hinzu, und destillirt, wobei die Base neben Ammoniak und etwas Wasser übergeht.

Da die Base niedrig siedet, wurde sie zur Trennung vom Ammoniak mittelst Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, welche sich theils ölig abscheidet und abgehoben, theils mit Aether ausgeschüttelt ward. Das Nitrosamin siedet bei $223-224^{\circ}$, wurde aber, um Verlust an Material zu vermeiden, nicht analysenrein dargestellt, da es sich in hoher Temperatur leicht zersetzt.

Zur Wiedergewinnung der reinen Base wurde das Nitrosamin durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas zerlegt, aus der Lösung die Base durch Alkali abgeschieden, abdestillirt und mit festem Kali getrocknet.

Bei der Fractionirung ging fast der ganze Anteil zwischen 100 und 108° über.

Die daraus isolirte reine Base siedet bei $103-105^{\circ}$, raucht sehr stark an der Luft und erinnert im Geruch sehr an das isomere Piperidin. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0.8654 gegen Wasser von 4° . Bei der Elementaranalyse wurden gefunden:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}N$
C	69.97	70.53 pCt.
H	13.08	12.96 »
N	16.71	16.51 »

Das Chlorhydrat ist ausserordentlich zerfliesslich, und wird auch bei langem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig trocken. An die Luft gebracht, zerfliesst es bald wieder. Es bildet mit Platinchlorid ein in schönen, langen Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das sich bei 194° zersetzt. Die Verbrennung ergab nachstehende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2585.

²⁾ Weitere Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1885.

³⁾ Ueber Ptomaine, 1885: Bocklisch, diese Berichte XVIII, 87.

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_{11}N, HCl)_2, PtCl_4$
C	20.57	20.70 pCt.
H	4.19	4.15 >
N	4.89	4.85 >
Pt	33.79	33.60 >

Mit Goldchlorid gibt das salzaure β -Methylpyrrolidin ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz. Aus der gesättigten heissen Lösung krystallisiert die Doppelverbindung beim Erkalten in mikroskopischen, vierseitigen Tafeln, welche zu federförmigen Krystallaggregaten zusammenlagern, wie sie ähnlich gern vom Salmiak gebildet werden. Die Analyse ergab die Formel: $C_5H_{11}N, HCl, AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	14.14	14.12 pCt.
H	2.84	2.83 >
Au	46.28	46.38 >

Der Schmelzpunkt liegt bei 170° .

Das Pikrat ist in Wasser leichter löslich als das pikrinsaure Ammoniak, und wurde dargestellt durch Versetzen der in Wasser suspendirten gepulverten Pikrinsäure mit der erforderlichen Menge Base. Es scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten oft ölig ab, krystallisiert daher am schönsten beim langsamen Verdunsten der Lösung entweder im Vacuum oder bei Anwendung geringer Wärme. In Alkohol löst es sich sehr leicht.

Das Resultat der Analyse ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}N, OH, C_6H_2(NO_2)_3$
C	42.14	42.01 pCt.
H	4.67	4.47 >
N	17.73	17.88 >

Das Pikrat schmilzt glatt bei 105° .

Die Doppelverbindung mit Sublimat ist in Wasser leicht löslich, wurde aber nur als Oel erhalten, welches nicht erstarrte.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Lösung des salzauren β -Methylpyrrolidins mit Kaliumwismuthjodid, so bildet sich zunächst eine orangefarbene Trübung, und es setzen sich beim Stehen glitzernde, schön rothe Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als hübsche Nadeln erscheinen. Sie wurden auf dem Filter gesammelt und durch Abpressen zwischen gewechselten Lagen Fliesspapier getrocknet, da sie sich beim Waschen mit Wasser verfärben. Die Analyse zeigte, dass ihre Zusammensetzung der des Jodwismuthdoppelsalzes des Pyrrolidins entsprechend $3C_5H_{11}N, HJ_2BiJ_3$ ist, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	9.88	9.91 pCt.
H	2.25	1.98 »
Bi	23.18	22.89 »

Beim Versuche, die Verbindung aus Alkohol, worin sie sich leicht löst, umzukrystallisiren, zeigte es sich, dass dabei eine Zerlegung eintritt. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren braune, lange Nadeln neben granatrothen, körnigen Krystallen aus, deren weitere Untersuchung unterblieb.

Das β -Methylpyrrolidin ist mit der von Brieger in den Culturen des *Tetanusbacillus* aufgefundenen Base von der gleichen empirischen Formel $C_5H_{11}N$ ¹⁾ nicht identisch, wie sich aus der Vergleichung der Schmelzpunkte der Goldsalze, der Platinsalze und aus der Verschiedenheit der Eigenschaften der Chlorhydrate ergiebt. Mit Phosphorwolframsäure giebt das β -Methylpyrrolidin, wie die Brieger'sche Base, eine weisse Fällung, die sich im Ueberschuss des Reagens löst, mit Phosphormolybdänsäure einen gelben flockigen Niederschlag. Mit Pikrinsäure bildet es monokline Tafeln.

In Bezug auf die Prüfung des β -Methylpyrrolidins auf Giftigkeit sind Untersuchungen im Gange. Hr. Prof. Falck an hiesiger Universität hat mit grosser Freundlichkeit übernommen, physiologische Versuche damit anzustellen.

Durch die Untersuchungen von J. Tafel²⁾ ist vor einigen Monaten auch das α -Methylpyrrolidin, welches bei 96—97° siedet, bekannt geworden. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, die beiden Monomethylpyrrole, deren Trennung Ciamician vor einigen Jahren ausführte³⁾, auf die Stellung der Methylgruppen zu untersuchen, indem man dieselbe in ähnlicher Weise wie das Pyrrol in Pyrrolidin durch Reduction in die betreffenden Methylpyrrolidine überführt. Wenn man auf eine analoge Beziehung zwischen den Siedepunkten schliessen darf, so würde aus dem bei 142—143° siedenden Homopyrrol das α -Methylpyrrolidin mit dem Siedepunkt 96—97° und aus dem Homopyrrol, welches bei 147—148° siedet, das β -Methylpyrrolidin vom Siedepunkt 103—105° entstehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3120.

²⁾ Diese Berichte XX, 249.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1057.