

469. A. Ladenburg: Neue Bildungsweise des Pyrrolidins.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Schon im Jahre 1875 habe ich Versuche angestellt, die Imide zweibasischer Säuren zu reduciren, um sie in Imine zu verwandeln. So wollte ich z. B. Succinimid in die neuerdings von Ciamician und Magnaghi¹⁾ entdeckte Base, das Pyrrolidin überführen²⁾. Damals habe ich dieses Ziel nicht erreicht. Inzwischen ist es mir gelungen, solche Imine auf einem etwas anderen Weg, nämlich durch Reduction der Dicyanide zu Diaminen und Abspaltung von Ammoniak aus den letzteren, darzustellen. Und zwar wurde dies nur möglich, durch Anwendung einer Reductionsmethode, die ich kurz zuvor gefunden hatte³⁾.

Ich habe nun jetzt den alten Versuch der Reduction des Succinimids wieder aufgenommen, da eine neue Möglichkeit des Gelingens vorhanden war. Denn erstens konnte auch hier die neue Methode der Reduction sich bewähren und zweitens war jetzt der dabei zu erwartende Körper bekannt und konnte, wenn er auch nur in kleinen Mengen entstand, isolirt werden.

Es wurde daher Succinimid in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung nach Erwärmung auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss von Natrium nach und nach versetzt. Die Temperatur darf hierbei nicht zu sehr steigen, der Alkohol darf nur gerade in's Kochen kommen. Nachdem die Reaction vorüber ist, wird mit Wasser verdünnt und dann abdestillirt, so lange eine alkalische Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird schwach angesäuert, der Alkohol ab-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2079.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1149.

³⁾ Ich habe allerdings in meiner ersten Mittheilung über die Reduction des Pyridin zu Piperidin bereits angegeben (diese Berichte XVII, 156), dass schon Wischnegradsky in einem Fall mittelst Natrium und Alkohol zu reduciren versuchte. Allein bei der Art wie er arbeitete und wie auch ich damals noch verfuhr, erhält man nur minimale Ausbeute. Die Methode hat erst dadurch eine grössere Bedeutung erlangen können, dass ich sie wesentlich verbesserte durch Anwendung von absolutem Alkohol und der Siedetemperatur. Erst in dieser von mir angegebenen und benutzten Form liefert sie in einigen Fällen nahezu theoretische Ausbeute und hat hier alle andern Reductionsmethoden aus dem Felde geschlagen. Namentlich gilt dies von der Verwandlung der Pyridine in Piperidine und von der Reduction der Cyanüre zu Aminen. Und zwar habe ich, wie ich Bamberger gegenüber hier betone (vergl. diese Berichte XX, 1702), nicht nur Cyanüre der aliphatischen Reihe, sondern auch solche der aromatischen Reihe in dieser Weise reduciren können (z. B. Bencylcyanid, diese Berichte XIX, 780), und habe mir ausdrücklich die weitere Anwendung dieser Methode in dieser Richtung vorbehalten (diese Berichte XVIII, 296!).

destillirt und die bleibende wässrige Lösung auf ein kleines Volum verdampft, wobei sie sich bräunt. Diese Lösung wird nun mit Jodwismuthjodkalium gefällt. Der erhaltene Niederschlag, der zunächst amorph ist, aber bei richtig gehaltener Reduction mit der Zeit kry stallinisch wird, wird abgesaugt und gut ausgewaschen¹⁾. Er wurde dann durch Destillation mit Natron zerlegt und die übergegangene Base in Platindoppelsalz verwandelt. Dieses krystallisiert aus concentrirter Lösung und verhält sich beim Erhitzen wie Pyrrolidinplatin, d. h. es beginnt bei 190° sich zu schwärzen und schmilzt dann bei etwa 200°. Die Analyse zeigte, dass noch kein ganz reines Pyrrolidinplatin vorlag:

	Gefunden	Berechnet
Pt	35.29	35.70 pCt.

Es wurde deshalb aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei eine kleine Menge Salz (wahrscheinlich Platinsalmiak) zurückblieb, die Hauptmasse aber sich löste und beim Eindampfen in prachtvollen, seideglänzenden Prismen ausfiel. Jetzt war reines Pyrrolidinplatin vorhanden:

	Gefunden	Berechnet
C	17.30	17.47 pCt.
H	3.69	3.63 »

Die Ausbeute an Base ist übrigens eine sehr geringe, so dass diese Bildungsweise als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen kann. Wohl aber bietet sie insofern Interesse, als sie vielleicht gestattet, andere bisher unbekannte Imine in ähnlicher Weise zu gewinnen, z. B. das Phenylenäthylenimin $C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot NH$ aus dem Phtalimid. Dahin zielende Versuche sind bereits im Gange.

470. A. Ladenburg: Ueber die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Als ich im vergangenen Jahre das Cadaverin mit dem Pentamethylendiamin verglich, konnte ich die Identität beider Basen und ihrer Derivate nachweisen bis auf einen Differenzpunkt²⁾; nach Bocklisch hat das Quecksilbersalz des Cadaverins die Formel



¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XX, 442.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2585.