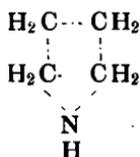


409. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die vom Pyrrol abstammenden Basen.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren¹⁾ wurde aus dem Pyrrol durch Reduction mittelst Zink und Essigsäure eine Base von der Formel C_4H_6NH erhalten, welche Pyrrolin genannt wurde. Wir haben vor Kurzem in diesen Berichten²⁾ eine damit homologe Base, das Methylpyrrolin, beschrieben, welche in ähnlicher Weise aus dem Methylpyrrol hervorgeht. Nach den Vorstellungen, welche man sich über die Constitution des Pyrrols gemacht hat, müsste das Pyrrolin im Stande sein, noch ein Molekül Wasserstoff aufzunehmen und sich dabei in eine Base von der Formel



verwandeln, aus welcher schliesslich durch fortgesetzte Reduction normales Butylamin entstehen müsste.

Wir geben an dieser Stelle eine kurze, übersichtliche Zusammenstellung der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate und werden anderen Ortes die ausführliche Beschreibung derselben veröffentlichen. Wir wollen gleich bemerken, dass unsere Versuche die oben ange-deuteten Vorstellungen durchaus bestätigten.

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Pyrrol und Methylpyrrol erhält man nur Pyrrolin und Methylpyrrolin; um diese Basen in wasserstoffreichere Verbindungen zu verwandeln, muss man dieselben mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren auf 240—250° erhitzen.

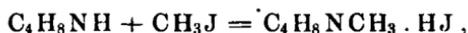
Man erhält auf diese Weise aus dem Pyrrolin eine Base von der Formel C_4H_8NH und daneben in untergeordneter Menge ein weniger flüchtiges Oel von basischen Eigenschaften, welches ein weissliches, undeutlich krystallisirendes Platindoppelsalz liefert, das nicht weiter untersucht wurde. Bei dieser Reaction entstehen auch kleine Mengen einer Base von der Formel und den Eigenschaften eines Butylamins. Wir wollen uns hier nicht in die nähere Beschreibung des Weges, den wir bei der Trennung dieser verschiedenen Körper eingeschlagen, einlassen und gehen gleich daran, das Hauptproduct der Reaction zu beschreiben

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1536.

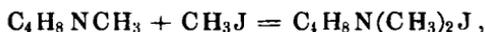
²⁾ Diese Berichte XVIII, 725.

Es ist dasselbe eine farblose, bei 82—83° siedende, stark alkalische Flüssigkeit, welche einen stechenden, ammoniakalischen Geruch besitzt, der lebhaft an jenen des Piperidins erinnert. Ueberhaupt besitzt diese Base, welche das Dihydropyrrolin oder Tetrahydropyrrol ist, die grösste Aehnlichkeit mit dem Piperidin, weshalb wir sie auch Pyrrolidin nennen werden.

Das Pyrrolidin ist eine secundäre Base, welche mit Goldchlorid eine in gelben, kammartig gruppirten Nadeln krystallisirende Gold-doppelverbindung giebt; mit Jodmethyl verbindet sie sich sogleich und bildet dabei fast ausschliesslich das Methylpyrrolidin,



welches nicht erst besonders gereinigt, sondern direct noch einmal mit Jodmethyl digerirt wurde. Man erhält auf diese Weise das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid,

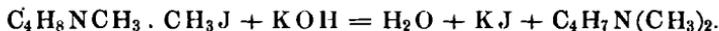


welches eine zerfliessliche, weisse Masse darstellt, die in absolutem Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen, farblosen Prismen krystallisirt.

Dasselbe Ammoniumjodid lässt sich begreiflicher Weise auch aus dem Methylpyrrolidin, welches man aus dem Methylpyrrolin durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250° gewinnt, erhalten, und es ist seine Bereitung aus dem Methylpyrrolin eine vortheilhaftere, weil sich diese Base leichter darstellen lässt als das Pyrrolin.

Das Methylpyrrolin giebt bei der Reduction ähnliche Nebenproducte wie das Pyrrolin. Es tritt dabei ausserdem etwas Jodmethyl auf, und dementsprechend lassen sich kleine Mengen von Pyrrolidin und Butylamin nachweisen. Das Methylpyrrolidin, welches als Hauptproduct aus der Reaction hervorgeht, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 81—83° siedet, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Pyrrolidin. Es giebt ein schönes Golddoppelsalz, welches in gelben Blättchen krystallisirt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Wird das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid mit Aetzkali destillirt, so erfolgt eine Zersetzung, welche mit der von Hofmann für das Dimethylpiperylammoniumhydrat zuerst beschriebenen¹⁾ die grösste Aehnlichkeit hat. Es entsteht Wasser und Dimethylpyrrolidin,

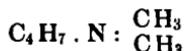


Das Dimethylpyrrolidin siedet bei 89—92°, es besitzt somit, entsprechend dem Verhalten der Piperidinderivate, einen viel höheren Siedepunkt als das Pyrrolidin und Methylpyrrolidin. Sein Golddoppel-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 659.

salz scheidet sich wie jenes des Dimethylpiperidins als gelbes Oel aus und ist leider wie dieses ausserordentlich zersetzlich.

Die Constitution dieser Base kann durch die Formel:



ausgedrückt werden, wenn man annimmt, dass beide Methylgruppen direct mit dem Stickstoff verbunden seien, wie dieses nach Ladenburg¹⁾ für das Dimethylpiperidin der Fall ist.

Das Dimethylpyrrolidin ist eine tertiäre Base und liefert mit Jodmethyl das Trimethylpyrrolidylammoniumjodid. Es ist dieser Körper eine weisse, aus siedendem, absolutem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Salzmasse, welche sich bei der Destillation mit Aetzkali durchaus in der dem Trimethylpiperylammoniumhydrat entsprechenden Weise zersetzt. Der Stickstoff tritt in Form von Trimethylamin aus, und es entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel C_4H_6 .



Dieser Körper ist der nächst niedrigere Homologe des Piperylens, es ist ein Butin, das wir Pyrrolylen nennen wollen. Da es bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sein muss, haben wir es direct von Brom aufnehmen lassen, und haben so ein festes (neben einer flüssigen Verbindung²⁾) Tetrabromid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$) erhalten, welches aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 117—118° schmelzen. Wir glauben, dass das Pyrrolylen identisch sein dürfte mit dem Butin, das Henninger³⁾ aus dem Erythrit erhalten hat und dessen Tetrabromid sich bei 116° verflüssigt. Es hätte dann die Constitution



und würde ganz dem Piperilen entsprechen, für welches Ladenburg die Formel



vorgeschlagen hat.

Es ist bemerkenswerth, dass, während das Pyrrolidin bei erschöpfender Methylierung in seinem Verhalten durchaus dem Piperidin entspricht und einen Kohlenwasserstoff, C_4H_6 , liefert, sich aus dem Pyrrolin kein Kohlenwasserstoff, C_4H_4 , abspalten lässt; das Dimethylpyrrolylammoniumjodid verhält sich hingegen ganz wie das Methylpyridyl

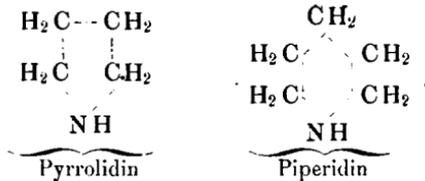
1) Diese Berichte XVI, 2057.

2) Eine solche hat Hofmann auch bei der Bromirung des Piperylens neben dem Tetrabromid erhalten.

3) Diese Berichte VI, 70.

ammoniumjodid und giebt bei der Destillation mit Aetzkali ein scharf-riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel¹⁾.

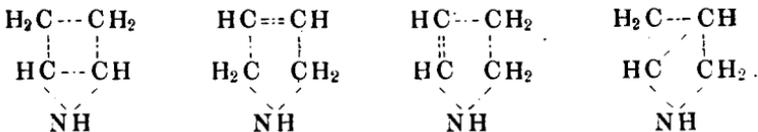
Die Constitution des Pyrrolidins kann nur durch die Formel



welche der des Piperidins vollkommen entspricht, ausgedrückt werden, weil das Pyrrolidin eine secundäre Base ist, und weil das Pyrrol wohl sicher nur durch eine geschlossene Kette von vier Kohlenstoff-Atomen und einem Stickstoff-Atom dargestellt werden kann.

Die neue Base hat, wie man sieht, die grösste Analogie mit dem Piperidin, sie muss als das niedrigere Homologe desselben angesehen werden, und man könnte in Fällen wie der vorliegende von einer Kernhomologie sprechen, welche z. B. auch in den Beziehungen des Pseudooxyindol zum Dihydrocarbostyryl vorliegt.

Die Constitution des Pyrrolins kann hingegen vor der Hand nicht bestimmt werden und hängt namentlich von der Formel, welche man dem Pyrrol geben will, ab. Das Pyrrolin kann daher eine der folgenden Formeln haben:



Wir wollen zur besseren Beleuchtung des bisher Gesagten die Derivate des Pyrrolidins jenen des Piperidins gegenüber stellen.

	Siedepunkt
Pyrrolidin [C ₄ H ₈ NH]	82—83 ^o
Methylpyrrolidin [C ₄ H ₈ NCH ₃]	81—83 ^o
Dimethylpyrrolidin [C ₄ H ₇ N(CH ₃) ₂]	89—92 ^o
Pyrrolylen [C ₄ H ₆]	unter 20 ^o (?)
Piperidin [C ₅ H ₁₀ NH]	106 ^o
Methylpiperidin [C ₅ H ₁₀ NCH ₃]	107 ^o
Dimethylpiperidin [C ₅ H ₉ N(CH ₃) ₂]	118 ^o
Piperylen [C ₅ H ₈]	42 ^o

Wenn man das Piperidin und das Pyrrolidin mit den Verbindungen vergleicht, aus welchen sie hervorgegangen, so bemerkt man.

¹⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 1542, und Hofmann, diese Berichte XIV, 1498.

dass in beiden Fällen eine Reihe von Zwischenproducten möglich ist, welche sich durch zwei Wasserstoffatome von einander unterscheiden.



Durch weitere Reduction erhält man in beiden Reihen wahrscheinlich primäre Amine, Amylamin beziehungsweise Butylamin. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor über 300° wird das Pyridin in Ammoniak und normales Pentan¹⁾ gespalten, und in unserem Falle tritt neben Ammoniak wahrscheinlich normales Butan auf, welches, weil gasförmig, schwer fassbar ist.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen Pyrrolidin und Piperidin bestehen, werden auch zwischen Pyrrolin und der bis jetzt unbekannt Base $\text{C}_5\text{H}_8\text{NH}$ obwalten, von welcher jedoch die höheren Homologen, in den unlängst von Hofmann²⁾ entdeckten secundären Conicefinen (β und γ) bereits vorliegen.

Das Pyrrol als secundäres Amin entspricht nicht dem Pyridin, sondern einer Base von der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{NH}$. Ein Körper von dieser Zusammensetzung ist nicht bekannt, wohl kennt man hingegen das entsprechende Methylderivat $\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_3$, ein Hydromethylpyridin³⁾, welches von Hofmann durch Destillation des Methylpyridylammoniumjodids mit Aetzkali erhalten wurde. Wenn man die Eigenschaften des Methylpyrrols und des damit homologen Hydromethylpyridins mit einander vergleicht, so ist ihre Uebereinstimmung eine wahrlich überraschende.

Das Hydromethylpyridin siedet bei 129° , und sein Siedepunkt ist somit viel höher als jener des Piperidins (107°), wie auch das Methylpyrrol ($114 - 115^{\circ}$) viel höher siedet als das Pyrrolidin ($82 - 83^{\circ}$). Es hat einen stechenden, von dem des Piperidins durchaus verschiedenen Geruch, und ebenso ist der Geruch des Methylpyrrols durchaus verschieden von jenem des Pyrrolidins. Das Methylpyrrol und das Hydromethylpyridin sind wenig löslich in Wasser und haben keinen deutlich basischen Character. Von Salzsäure wird das Hydromethylpyridin in eine braune, gelatinöse Masse verwandelt, die in viel Wasser löslich ist; das Methylpyrrol bildet mit concentrirter Salzsäure eine rothbraune Gelatine, löst sich jedoch in viel Salzsäure vollständig auf. In beiden Fällen erhält man beim Versetzen der salzsauren Lösungen mit Aetzkali nicht die ursprünglichen Basen wieder, sondern eine amorphe, an Thonerdehydrat erinnernde Masse. Erhitzt man das Methylpyrrol oder das Hydromethylpyridin mit concentrirter Salz-

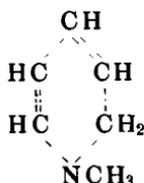
¹⁾ Diese Berichte XVI, 590.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

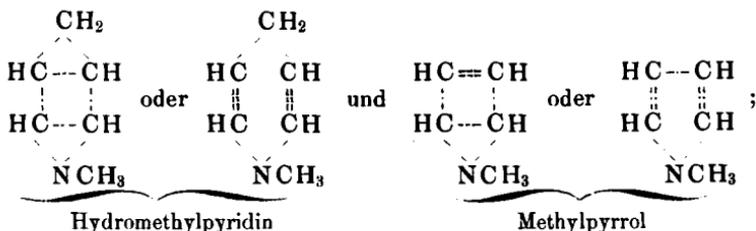
³⁾ Diese Berichte XIV, 1497.

säure auf 180° so entsteht, neben ulminartigen Substanzen, Methylamin. Ihre salzsauren Lösungen geben beide mit Platinchlorid amorphe, schmutziggelbe Niederschläge.

Die von Hofmann für das Hydromethylpyridin vorgeschlagene Formel:



würde die Kernhomologie dieses Körpers mit dem Methylpyrrol nicht so deutlich hervortreten lassen wie eine der folgenden zwei Formeln:



dieselben würden in Uebereinstimmung mit der neuen (prismatischen) Pyridinformel stehen, welche im Jahre 1881 von dem einen von uns vorgeschlagen wurde¹⁾, und die durch die Untersuchungen der letzten Jahre immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt²⁾.

Dem Pyridin würde eine tertiäre Base von der Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ entsprechen, welche vielleicht nicht existenzfähig sein könnte; in diesem Falle würde die Reihe mit dem Pyrrol aufhören.

Die von uns entwickelten Gedanken geben neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der zwischen Pyrrol und Pyridin bestehenden Beziehungen, und wie es möglich ist, das Pyrrol in Pyridin zu verwandeln, so wird man vielleicht aus dem Pyrrolin zum Hydropyridin, $\text{C}_5\text{H}_6\text{NH}$, gelangen können.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, dass die grosse Aehnlichkeit des Pyrrolidins mit dem Piperidin zu dem Gedanken führt, dass es natürliche Alkaloide geben könnte, welche die Pyrrolidin- oder Pyrrolin-Gruppe an Stelle der reducirten Pyridingruppe enthalten. Es

¹⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1161.

²⁾ Siehe Lieben und Haitinger, Monatshefte f. Chemie IV, 340 und VI, 326; Riedel, diese Berichte XVI, 1612; Bernthsen und Bender, diese Berichte XVI, 1808.

wäre ferner nicht uninteressant, nachzusehen, ob ein Propylpyrrolidin dem Coniin entsprechende Eigenschaften hätte.

Zu diesem Zwecke werden wir das Verhalten von am Stickstoff alkylierten Pyrrolin- und Pyrrol-Derivaten bei höheren Temperaturen studiren.

Rom. Istituto Chimico, 15. Juli 1885.

410. Otto Schumann: Ueber Siedetemperatur und Druck.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel hat Hr. Georg Kahlbaum vor Kurzem eine Schrift¹⁾ veröffentlicht, deren Hauptresultat die Nichtübereinstimmung der statischen und dynamischen Methode zur Ermittlung der Tension eines Dampfes ist. Die beiden Methoden bestehen bekanntlich darin, dass einmal der Druck eines Dampfes über seiner Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird, oder dass die Siedetemperatur der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt wird. Die früheren Ansichten gingen wohl sämmtlich dahin, dass eine Verschiedenheit in den Resultaten beider Methoden nicht bestehe. Es schien mir deshalb wichtig für die Wissenschaft, wenn auch von anderer Seite die Versuche Kahlbaum's wiederholt würden. Ich habe diese Wiederholung für normale Buttersäure mit einem Apparate ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtungen zu heben scheint.

Die normale Buttersäure wurde zunächst einer Reinigung unterworfen. Die mit Wasser verdünnte Säure wurde mit kohlensaurem Kalk behandelt und der auf diese Weise erhaltene buttersaure Kalk mehrmals umkrystallisirt und dann die Buttersäure mit Salzsäure ausgeschieden. Die grösste Menge Wasser entfernte ich durch Chlorcalcium und die Salzsäure durch Destillation mit bei 132° getrocknetem buttersaurem Kalk. Die letzte Entwässerung geschah mit Phosphorsäure anhydrid. Die dann mittelst Linnemann'schem Aufsatz fractionirte Säure siedete bei 195,5—160° (uncorr., Bar. etwa 730).

Den von mir benutzten Apparat wird die nachstehende Skizze erläutern. *A* ist ein Barometer, *B* ein Rohr von gleichem Durchmesser (1.5 cm) mit oben eingekittetem Thermometer. Das Rohr war

¹⁾ Leipzig bei Barth, 1885.