

#### 46. Friedrich C. Petersen: Ueber das Pyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Das Pyrrolidin,  $C_4H_8NH$ , wurde zuerst von Ciamician und Magnaghi<sup>1)</sup> aus dem Pyrrolin durch Reduction mit rothem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten, und sein Siedepunkt zu  $82-83^{\circ}$  bestimmt.

Synthetisch erhielt es Ladenburg<sup>2)</sup>, nachdem er durch Reduction des Aethylencyanids mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung Tetramethyldiamin dargestellt hatte, aus dessen salzsaurem Salz durch Erhitzen, wobei es sich in Chlorammonium und Tetramethyleniminchlorhydrat — salzsaures Pyrrolidin — spaltet.

Das Platinsalz dieser Base erwies sich nach dem Umkrystallisiren als analysenrein, nicht dagegen die mit Kali abgeschiedene freie Base, die vermuthlich noch etwas Tetramethyldiamin enthalten hat. Ladenburg fand einen Siedepunkt von  $85-88^{\circ}$ .

Ich habe nun, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg, durch Ueberführung des rohen salzsauren Pyrrolidins in sein Jodwismuthdoppelsalz und Zerlegen des letzteren die Base rein darstellen können, habe sie auf ihre Eigenschaften untersucht und einige ihrer Salze dargestellt.

Die Reduction des Cyanids, die keine befriedigende Ausbeute liefert, vollzieht sich am besten in der Weise, dass man 5 g Cyanid in 300 g absoluten Alkohols mit 25 g Natrium unter schwachem Kochen allmählich reducirt, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und den Alkohol abdestillirt. Dieser enthält ausser reichlichen Mengen Ammoniak auch Spuren von Pyrrolidin, dessen Abscheidung sich jedoch nicht lohnt. Das in der wässerigen Lösung verbleibende Tetramethyldiamin wird mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt und nach genauem Neutralisiren seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure als ein hellbraunes Salz erhalten. Es resultirten aus 5 g Cyanid ca. 2 g salzsaures Tetramethyldiamin (20 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Dieses wurde in Portionen von je 3 g in kleinen Rundkolben erhitzt, wobei es unter Ausstossen weisser Dämpfe fast vollständig sublimirte, — nur wenige Tropfen gingen als Destillat über, — der Kolbeninhalt in wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und die Base mit Jodwismuthjodkaliumlösung gefällt. Der entstehende Niederschlag war von schöner dunkelorange-rother Farbe, er

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 442.

konnte nur aus Pyrrolidinsalz bestehen, da das Tetramethyldiamin mit dem genannten Reagenz keine Fällung giebt. Durch Absaugen und Auswaschen liess er sich von dem in der Mutterlauge gelösten Salmiak gut befreien. Die Ausbeute war gering, 3 g salzsaures Tetramethyldiamin gaben meist nicht mehr wie 7—8 g Wismuthdoppelsalz.

Die Analyse zeigte seine Reinheit:

- I. 0.3562 g Substanz gaben 0.1038 g Kohlensäure und 0.0616 g Wasser.  
 II. 0.3114 g Substanz gaben 0.0825 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

	Gefunden	Ber. für $3\text{C}_4\text{H}_9\text{NHJ}$ , $2\text{BiJ}_3$
C	7.95	8.14 pCt.
H	1.92	1.69 »
Bi	23.79	23.46 »

Ich stellte mir nun zunächst eine grössere Menge dieses Salzes dar und zersetzte es dann durch Destillation mit Natronlauge. Die Base war vollständig in den ersten Antheilen des Destillats enthalten und sie wurde hieraus mit festem Kali abgeschieden. Nach dem Trocknen über festem Kali wurde sie destillirt, wobei der bei weitem grösste Theil zwischen  $86.5$  und  $88^\circ$  überging.

Das so dargestellte Pyrrolidin zeigt genau die von Ladenburg angegebenen Eigenschaften: es ist farblos, raucht an der Luft und besitzt einen intensiven Piperidingeruch.

Die Analyse ergab folgende Daten:

- 1) 0.1422 g Substanz gaben 0.3492 g Kohlensäure und 0.1625 g Wasser.  
 2) 0.1443 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.1691 g Wasser.  
 3) 0.0978 g Substanz gaben 16.20 ccm Stickstoff bei  $13^\circ$  und 756 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$
	I.	II.	III.	
C	67.02	67.29	—	67.60 pCt.
H	12.73	12.75	—	12.68 »
N	—	—	19.52	19.72 »

Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Victor Meyer'schen Methode ergaben 0.0590 g Substanz bei  $15.5^\circ$  und 753 mm Druck 19.65 ccm Dampf. Sie berechnet sich demnach auf 2.52 (Luft = 1), theoretisch auf 2.46.

Das specifische Gewicht ist bei  $0^\circ$ : 0.879; bei  $10^\circ$ : 0.871.

Von besonderem Interesse war die Bestimmung des specifischen Gewichts des Pyrrolidins nach dem Erscheinen der Abhandlung von Horstmann <sup>1)</sup> »Ueber den Einfluss der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolum.«

Horstmann weist in dieser Arbeit nach, dass das Molecularvolum von Kohlenstoffverbindungen bei  $0^\circ$  sich um eine ziemlich con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 766.

stante Zahl vergrössert, wenn in dieselben 2 Wasserstoffatome eintreten. Es trifft dies jedoch nur zu bei Verbindungen mit offener Kohlenstoffatomkette, die beim Wasserstoff-Eintritt nur ihre doppelte Bindung lösen oder bei Verbindungen mit ringförmiger Bindung, die auch nach dem Wasserstoff-Eintritt ihre ringförmige Bindung beibehalten. Für Stickstoffverbindungen mit geschlossener Kette findet Horstmann einen Zuwachs des Molecularvolums von durchschnittlich 6 für je zwei eintretende H-Atome, und daraus schliesst er, da das Pyrrol ein Molekularvolum von 67.9 zeigt, dass das Pyrrolidin ein solches von  $67.9 + (2 \times 6) = 79.9$  besitzen muss.

Und in dieser Annahme hat Horstmann sich nicht getäuscht, denn das Mol.-Vol. dieser Base beträgt bei 0°: 80.77.

Eine Bestätigung dieser Horstmann'schen Theorie in Bezug auf diesen Punkt herbeizuführen, war einer der Hauptgründe, die Hrn. Prof. Ladenburg veranlassten, diese Arbeit ausführen zu lassen.

Aus der reinen Base wurde die Nitrosoverbindung in schwach salzsaurer Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit unter gelindem Erwärmen hergestellt. Leicht löslich in Wasser, muss sie ihrer Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers bleibt ein öliges gelbes Liquidum, das unter Zurücklassen einer nicht unbedeutenden Menge Kohle einen constanten Siedepunkt bei 214° zeigt.

I. 0.2002 g Substanz gaben 0.3568 Kohlensäure und 0.1523 Wasser.

II. 0.1185 g Substanz gaben 28.80 cem Stickstoff bei 13.5° und 754 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
	I.	II.	
C	48.60	—	48.00 pCt.
H	8.44	—	8.00 »
N	—	28.52	28.00 »

Die chlor-, brom- und jodwasserstoffsauren Salze zeigen grosse Aehnlichkeit. Sie liefern alle eine krystallinische, sehr hygroskopische Salzmasse, die sich zur Analyse nicht eignet.

Das letztere Salz kann man ausserdem nur durch Concentriren seiner Lösung im Vacuum über Schwefelsäure unzersetzt erhalten, da es sich beim Abdampfen auf dem Wasserbade durch frei werdendes Jod intensiv braun färbt.

Das Perjodid fällt ölig aus und erstarrt auch nach längerer Zeit noch nicht.

Jodkadmium-Jodkaliumlösung erzeugt in nicht zu verdünnten salzsaurer Ryrrolidin-Lösungen einen weissen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser schöne, wasserhelle, tafel-

förmige Blättchen liefert, die einen Schmelzpunkt von 200—202° zeigen, und denen nach der Analyse die Formel  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{NHJ}, \text{CdJ}_2$  zukommt.

I. 0.3374 g Substanz gaben 0.0640 CdS.

II. 0.3551 g Substanz gaben 0.1654 Kohlensäure und 0.0923 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{J}_4\text{Cd}$
C	12.70	12.57 pCt.
H	2.90	2.62 »
Cd	14.76	14.68 »

#### 47. F. Bachér: Ueber $\beta$ -Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Durch Destillation von Strychnin mit Kalk erhielt Stoehr  $\beta$ -Picolin, welches gereinigt bei 148—149° sott.<sup>1)</sup> Es besitzt demnach einen ca. 6° höheren Siedepunkt als die gleiche von Hesekiel aus Glycerin und Acetamid gewonnene Base.<sup>2)</sup>

Da mir gerade eine grössere Menge dieses auf letzterem Wege dargestellten  $\beta$ -Picolins zur Verfügung stand, so versuchte ich dieselbe weiter zu reinigen. Zu diesem Zweck wurde die Rohbase zur Vertreibung des in ihr gelösten freien Ammoniaks in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt und dann in das Quecksilbersalz übergeführt. Dieses Salz krystallisirte aus heisser neutraler wässriger Lösung beim Erkalten ganz in der von Stoehr angegebenen Weise aus.

Nach einmaligem Umkrystallisiren des Salzes wurde das  $\beta$ -Picolin regenerirt, gut getrocknet und destillirt. Wider Erwarten hatte sich der Siedepunkt nicht erhöht, vielmehr sott die Base zumeist (ca. 10 g) zwischen 140—142° (corr. 142—144°), während ein kleiner Theil schon bei 137—140° übergegangen war.

Letztere Menge wurde in das Platindoppelsalz verwandelt und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die verschiedenen Fractionen schmolzen, ohne umkrystallisirt zu sein, bei 190—191°, 189—190°, 187—188° und 189—190°. Das Salz besass die von Stoehr angegebenen charakteristischen Merkmale.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2727.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3091.