

436. A. Ladenburg und J. Sieber: Ueber Trimethylenimin  
und eine neue Synthese der  $\beta$ -Picoline.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, das bisher unbekannte Trimethylenimin darzustellen, und zwar sollte es nach der bereits mehrfach mit Erfolg benutzten Methode, d. h. durch Destillation des Chlorhydrats eines Diamins, gewonnen werden.

So war aus salzsaurem Pentamethyldiamin ganz glatt Piperidin <sup>1)</sup>, aus salzsaurem Tetramethyldiamin etwas schwieriger, doch noch in verhältnissmässig guter Ausbeute, Pyrrolidin <sup>2)</sup> entstanden, während das Aethylendiamin nur in sehr geringen Mengen das Aethylenimin liefert <sup>3)</sup>.

Für uns handelte es sich also zunächst um die Gewinnung von Trimethyldiamin, das nach der von E. Fischer und Koch angegebenen Methode, aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak, dargestellt wurde <sup>4)</sup>.

Das Chlorhydrat dieser Base wurde in Portionen von 5—10 g aus schwer schmelzbaren Rundkolben der trockenen Destillation unterworfen. Das Salz schmilzt sehr bald unter Bräunung und Ausstossen weisser Dämpfe, während sich am oberen Theile des Kolbens und im Halse feste hellbraune Massen absetzen und in die Vorlage eine kleine Menge Flüssigkeit übergeht. Wird die Operation möglichst rasch ausgeführt, so hinterbleibt nur eine Spur eines kohligen Rückstandes.

Die Destillationsproducte werden mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, worauf durch Abkühlung die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Das Salz wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und bleibt nach dem Waschen mit Alkohol rein weiss zurück. Dasselbe besteht fast nur aus Salmiak, wir hatten also das wesentliche Product der Reaction im Filtrat zu suchen.

Dasselbe wurde mit concentrirter Natronlauge aus einer Kupferblase destillirt. Zuerst ging Ammoniak über, später als das Thermometer 35° zeigte, condensirte sich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bei 80° wurde die Vorlage gewechselt und zwischen 80 und 120° ging fast alle Base über, die sich wenigstens theilweise

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVIII, 3100.

<sup>2)</sup> Ladenburg, ibid. XX, 442.

<sup>3)</sup> Ladenburg und Abel, ibid. XXI, 758.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1799.

als Oel auf der mitübergegangenen wässrigen Flüssigkeit abschied. Ueber  $120^{\circ}$  erhält man kaum mehr bemerkenswerthe Mengen von Base.

Die ersten Destillate rochen stark ammoniakalisch, die späteren hatten einen ausgesprochenen Picolingeruch.

Aus den Destillaten wurden die Basen durch festes Kali ab- geschieden, über Kali getrocknet und mehrfach fractionirt. Sie konnten so in 3 Theile von annähernd constantem Siedepunkt getrennt werden:

- I. Von  $66 - 70^{\circ}$ .
- II. Von  $140 - 143^{\circ}$ .
- III. Von  $148 - 151^{\circ}$ .

Diese 3 Fractionen wurden einer genauen Untersuchung unter- worfen, während die bei den dazwischen liegenden Temperaturen über- gegangenen sehr geringen Substanzmengen vernachlässigt werden mussten.

#### I. Fraction, $66 - 70^{\circ}$ .

In diesem Theile, der gegen die beiden anderen etwas zurücktrat, musste das Trimethylenimin vermuthet werden, da das Piperidin  $C_5H_{11}N$  bei  $105 - 106^{\circ}$ , das Pyrrolidin  $C_4H_9N$  bei  $86 - 88^{\circ}$  siedet. Da derselbe noch viel Ammoniak enthielt, das durch Destillation nicht entfernt werden konnte, so stellten wir das schwer lösliche Jodwismuth- doppelsalz dar; Chlorammonium wird durch Jodkaliumwismuth gar nicht, das salzsaure Trimethylenamin erst durch einen sehr grossen Ueberschuss des Reagenzes theilweise gefällt.

Die Fraction I wurde daher in ihr Chlorhydrat übergeführt und die Lösung desselben langsam unter Umrühren mit einer verdünnten Jodkalium-Jodwismuthlösung versetzt, wodurch ein schön rother kry- stallinischer Niederschlag entstand, der mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt wurde, wobei er sich als reines Trimethylenimindoppelsalz zu erkennen gab.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_3H_7NHJ)_3, 2 Bi J_3$
C	—	—	6.76	6.73 pCt.
H	—	—	1.55	1.49 »
Bi	25.77	25.87	—	25.92 »

Wird dieses Doppelsalz mit einem Ueberschuss von Jodwismuth- kalium, das grosse Mengen von Jodkalium enthält, versetzt, so löst es sich auf und krystallisirt aus der Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln.

Durch Destillation dieses Doppelsalzes mit Natron wurde die Base regenerirt. Dieselbe siedet bei  $66 - 70^{\circ}$ , hat einen piperidinähnlichen, ammoniakalischen Geruch, mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist sehr hygroskopisch und bildet an feuchter Luft Nebel.

Das Chlorhydrat erstarrt unter dem Exsiccator nur sehr langsam zu einer farblosen Krystallmasse. Das Platindoppelsalz erhält man rasch in schönen, gelben Nadeln, die bei 196° schmelzen. Die Platinbestimmung ergab einen auf das Trimethylenimindoppelsalz stimmenden Werth.

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	37.02	37.14 pCt.

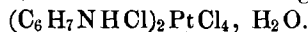
## II. Fraction 140 — 143°.

Da schon Geruch und Siedepunkt auf das namentlich von Heskell<sup>1)</sup> näher untersuchte  $\beta$ -Picolin aus Glycerin hinwies, so untersuchten wir die für dieses charakteristischen Quecksilber- und Platindoppelsalze.

Das Quecksilbersalz wurde in langen, weissen Nadeln, welche büschelförmig aneinanderliegen, erhalten. Aus neutraler Lösung fällt dasselbe als weisses Pulver fast quantitativ aus, lässt sich aber leicht aus heissem, mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzten Wasser umkrystallisiren. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 141 — 142° und eine dem Picolinquecksilber entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7NHCl, 2HgCl_2$
C	10.67	10.72 pCt.
H	1.30	1.19 »
Hg	59.54	59.57 »

Das Platindoppelsalz bildet nach dem Umkrystallisiren die für  $\beta$ -Picolin so charakteristischen vierseitigen, monoklinen Tafeln. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 197 — 198°. Die Analyse des lufttrockenen Salzes stimmte genau auf die Formel:



	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4, H_2O$
H <sub>2</sub> O	2.81	2.93 pCt.
Pt	31.72	31.69 »
C	23.54	23.48 »
H	2.99	2.61 »

Dass wirklich  $\beta$ -Picolin vorlag, wurde überdies durch die Oxydation bewiesen, welche mit 2 g Base und 6.8 g Permanganat in 2procentiger Lösung auf dem Wasserbad ausgeführt wurde. Das Oxydationsproduct wurde wie gewöhnlich nach Entfernung des Braunsteins in Kupfersalz verwandelt, welches als blaugrüner, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde. Die daraus gewonnene Säure war in Alkohol löslich und schmolz bei 228°, war also unzweifelhaft Nicotinsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3091.

## III. Fraction 148 — 151°.

In dieser Fraction musste nach dem Geruch und dem Siedepunkt  $\beta'$ -Picolin aus Strychnin<sup>1)</sup> vermuthet werden, weshalb auch hier wieder Quecksilber- und Platinsalz einer näheren Untersuchung unterworfen wurden.

Die Eigenschaften derselben wurden ganz ähnlich denen der entsprechenden Salze des niedriger siedenden Picolins gefunden. Die Schmelzpunkte fanden wir allerdings etwas niedriger, nämlich den des Quecksilbersalzes bei 137°, den des Platinsalzes bei 194 — 195°.

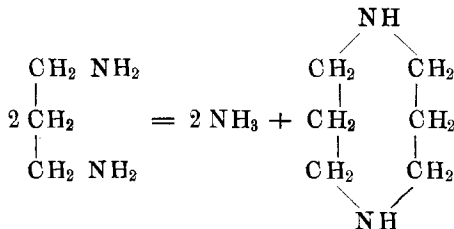
Die Analyse des letzteren ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4, H_2O$
Pt	31.75	31.72	31.69 pCt.

Die Oxydation, die in ähnlicher Weise wie die der II. Fraction mit 2.2 g Base ausgeführt wurde, lieferte auch hier Nicotinsäure vom Schmelzpunkt 229°.

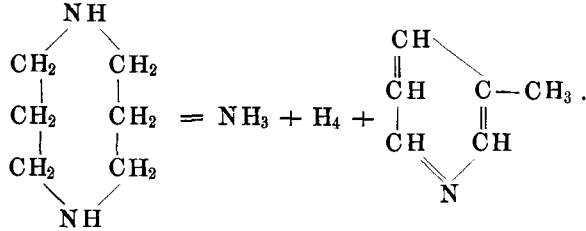
Wir glauben aus diesen Beobachtungen schliessen zu sollen, dass beide  $\beta$ -Picoline entstanden sind, denn nur so erklärt sich, dass zwei nahezu constante Siedepunkte beobachtet und dass aus beiden Fractionen Salze mit fast übereinstimmenden Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung gefunden wurden. Dass ein vollständiger Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht nicht erbracht ist, geben wir freilich zu. Der Grund dafür ist namentlich darin zu suchen, dass eine Trennung der beiden  $\beta$ -Picoline vorläufig nicht möglich ist, dass, als wir diese Versuche ausführten, die prägnanten Unterschiede der zwei  $\beta$ -Picoline uns noch nicht bekannt waren und dass unser Material verbraucht war, als der Eine von uns dieselben gefunden hatte.

Unzweifelhaft bewiesen ist aber das Auftreten von  $\beta$ -Picolin bei der Destillation von salzsaurem Trimethylendiamin. Diese Reaction, die jedenfalls bemerkenswerth ist, lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: 2 Moleküle Trimethylendiamin treten zunächst unter Austritt von 2 Molekülen Ammoniak zu Ditrithylendiimin zusammen:

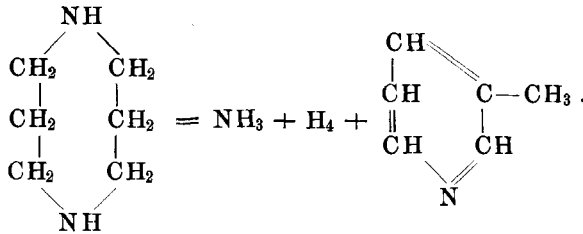


<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung von Ladenburg: »Ueber zwei  $\beta$ -Picoline u. s. w.« und auch Stöhr, diese Berichte XX, 2727.

Das Letztere verliert abermals ein Molekül Ammoniak und vier Atome Wasserstoff und geht durch Wanderung eines Atoms Wasserstoff in  $\beta$ -Picolin über:



Man begreift aber mindestens ebenso gut die Entstehung des anderen  $\beta$ -Picolins:



#### 437. Julius Tafel: Ueber Strychnin I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Strychnin addirt, wie schon vor etwa 20 Jahren C. Stahl-schmidt<sup>1)</sup> gefunden hat, mit Leichtigkeit Jodmethyl und aus dem Producte lässt sich eine sehr gut krystallisirende Base erhalten, das »Methylstrychnin«. Ich habe neuerdings die nähere Untersuchung dieses Körpers aufgenommen, in der Hoffnung, durch dieselbe einen Einblick in die Constitution des Strychnins selbst zu gewinnen. Wenn-gleich dieses Ziel bisher noch nicht erreicht ist, will ich doch über die gewonnenen Resultate berichten, weil ich gezwungen bin, die Arbeit einige Monate zu unterbrechen und ich mir die ungestörte Fort-setzung derselben sichern möchte.

Stahlschmidt hat die Zusammensetzung des Jodmethyl-Strychnins  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$  richtig ermittelt, aber er fasste dasselbe als Hydro-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annal. CVIII, 513.