

## Einwirkung von Anilin.

1 Mol. Imidchlorid und 2 Mol. Anilin wurden in ätherischer Lösung gemischt und schliesslich auf dem Wasserbad erwärmt. Der nach der Entfernung des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde mit sehr verd. Schwefelsäure digerirt. Das darin unlösliche Oel bestand aus Benzonitril, siedete bei  $192^{\circ}$  und lieferte mit Kali Benzoësäure. Aus der sauren Lösung wurde durch Jodkalium eine Jodverbindung gefällt, welche aus Alkoholäther umkrystallisirt bei  $104^{\circ}$  schmolz. Sie ist das Jodhydrat des Benzylanilins, denn durch Alkali konnte aus ihr eine Base gewonnen werden, welche aus verd. Alkohol in Prismen krystallisirte und durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Zusammensetzung als Benzylanilin identificirt wurde. Schmp.  $34^{\circ}$  (Fleischer  $32^{\circ}$ , Bernthsen und Trompeter  $33^{\circ}$ ). Die Nitrosoverbindung bildet gelbliche Nadeln, Schmp.  $56^{\circ}$  (Antrick  $58^{\circ}$ ).

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N$ .

Procente: C 85.2, H 7.1, N 7.6.

Gef. » » 85.0, » 6.7, » 7.7.

## Einwirkung von Methylanilin.

Die Reaction verläuft unter denselben Bedingungen wie mit Anilin. Das Reactionsproduct wurde durch verdünnte Salzsäure in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Der letztere bestand aus Benzonitril, der erstere lieferte mit Alkali eine flüssige Base, die ein in grünen Tafeln krystallisirendes, bei  $56^{\circ}$  schmelzendes Nitrosoderivat (Böddinghaus  $56^{\circ}$ ) lieferte und somit zweifellos Methylbenzylanilin war.

318. G. Ciamician und A. Piccinini: Ueber das *N*-Methylpyrrolidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die Untersuchungen, welche in den letzten Jahren über einige Pflanzenbasen gemacht wurden, haben dargethan, dass in manchen Fällen, wo man seit Langem die ausschliessliche Gegenwart hydrirter Pyridinkerne vermuthet hatte, das Vorhandensein des Pyrrolidinrings anzunehmen ist. Es ist hier zunächst an die wichtigen Untersuchungen über das Nicotin von A. Pinner<sup>1)</sup> zu erinnern, welche namentlich in letzterer Zeit durch die Beobachtungen von F. Blau<sup>2)</sup> und A. Pictet<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> S. z. B. diese Berichte **26**, 294; **27**, 1053 u. 2861.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 2535.

<sup>3)</sup> A. Pictet u. Crépieux, *ibid.* **28**, 1904.

unterstützt wurden, wodurch die Gegenwart des *N*-Methylpyrrolidins im Nicotin mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann. Ein besonderes Interesse beansprucht dann die Beobachtung C. Liebermann's, welcher die Hygrinsäure als *N*-Methylpyrrolidincarbonensäure erkannte und in Gemeinschaft mit Cybulski<sup>1)</sup> daraus das *N*-Methylpyrrolidin gewinnen konnte. Ferner verdienen die vor Kurzem veröffentlichten Untersuchungen R. Willstätter's<sup>2)</sup> Beachtung, weil dieselben die Annahme des Pyrrolidinringes in den Tropaninbasen wahrscheinlich machen. Durch alle diese Beobachtungen hat das Pyrrolidin an Bedeutung gewonnen und gebührt ihm gegenwärtig fast dieselbe Stellung unter den organischen Grundverbindungen, die das Piperidin schon lange einnimmt.

Das von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Magnaghi entdeckte Pyrrolidin ist aber seiner etwas schwierigen Beschaffung halber bis jetzt wenig untersucht worden; namentlich in der Reihe seiner Derivate sind viele wichtige Lücken auszufüllen. Wir haben uns daher vorgenommen, das Studium der Reductionsproducte des Pyrrols wieder aufzunehmen und wollen vorgreifend in dieser kurzen Mittheilung einige Salze des *N*-Methylpyrrolidins beschreiben, um den Nachweis der Identität der Spaltungsproducte natürlicher Alkaloide mit dieser Base zu erleichtern.

Wir haben zunächst nach Ciamician und Magnaghi<sup>3)</sup> aus dem *N*-Methylpyrrol das *n*-Methylpyrrolin dargestellt, eine Base, über die wir demnächst ausführlicher berichten werden, und haben ihre Reinheit durch die Analyse des Chloroaurats festgestellt. Dieses Salz fällt als schwerlöslicher, gelber Niederschlag aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Goldchlorid und bildet, beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, hochgelbe, bei 190 — 191° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N.HAuCl_4$ .

. Procente: Au 46.59.

Gef. » » 46.47.

Um das *N*-Methylpyrrolin in die entsprechende Pyrrolidinbase überzuführen, haben wir ebenfalls den von Ciamician und Magnaghi (l. c.) befolgten Weg eingeschlagen, da alle anderen bis jetzt versuchten Reductionsmittel sich nicht als vortheilhaft erwiesen haben. Die Verwandlung geschah durch 7-stündiges Erhitzen auf 250° von 2 g Base mit 2 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure. Die Base wurde zur Reinigung zunächst in das Chlorhydrat übergeführt, aus letzterem dann wieder freigemacht und in wässrig-salzsaurer

<sup>1)</sup> Ibid. 28, 578.

<sup>2)</sup> Ibid. 30, 731.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 2079 und Gazzetta chim. ital. 15, 481.

Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Wenn die Concentration der Lösungen richtig getroffen wird, scheidet sich nach einiger Zeit das Pikrat,  $(C_4H_8N \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , in langen, gelben Nadeln aus. Dasselbe wurde zur vollständigen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form von breiten, goldgelben Blättern erhalten, welche bei  $218^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 42.04, H 4.46,

Gef. » » 42.37, » 4.64.

Aus dem analysirten Pikrat haben wir die reine Base abgetrennt, um sie durch die Darstellung anderer Salze besser zu charakterisiren und mit der von C. Liebermann und Cybulski<sup>1)</sup> aus der Hygrinsäure erhaltenen Base zu vergleichen. Die Uebereinstimmung lässt, wie man sehen wird, nichts zu wünschen übrig. Das Chlorhydrat bildet eine weisse, krystallinische Masse. Das Chloraurat,  $C_5H_{11}N \cdot HAuCl_4$ , fällt als gelber, flockiger Niederschlag aus und lässt sich aus verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisiren. Es bilden sich so federartig gruppirte, gelbe Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $218 - 219^{\circ}$ . Liebermann und Cybulski, welche das Salz ebenso beschreiben, fanden den Schmelzpunkt bei  $218^{\circ}$ .

Das Chloroplatinat,  $C_5H_{11}N \cdot H_2PtCl_6$ , ist in Wasser leicht löslich und fällt, wie Liebermann und Cybulski angeben, erst durch Zusatz von Alkohol aus. Es bildet hochgelbe Nadelchen, welche unter Zersetzung bei  $233^{\circ}$  schmelzen. Die genannten Autoren fanden ebenfalls den Schmelzpunkt bei  $233^{\circ}$ .

Wenn man noch erwägt, dass Liebermann und Cybulski für ihre Base in Uebereinstimmung mit Ciamician und Magnaghi den Siedepunkt  $81 - 83^{\circ}$  angeben, so darf man wohl behaupten, dass die aus Hygrinsäure erhaltene Base mit dem aus *N*-Methylpyrrol dargestellten *N*-Methylpyrrolidin sicher identisch ist.

Bologna, im Juni 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 583.