

Krystalltafeln vom Schmelzpunkt 197—198° bestand. Für das erstere Salz hat Jahns die Zusammensetzung  $(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3 HCl + 3 AuCl_3$ , für das letztere  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$  ermittelt.

In den Samen von *Strophanthus hispidus* sind also neben dem Strophanthin die zwei Basen Cholin und Trigonellin enthalten. Die übliche Darstellungsmethode für das Strophanthin — Fällung wässriger Auszüge mit Tannin — macht es erklärlich, dass eine stickstoffhaltige Verunreinigung, eben das Trigonellin, mit in das Präparat gelangt, da auch Trigonellin durch Gerbsäure gefällt wird und die üblichen nachfolgenden Reinigungsmethoden eine Abscheidung des Trigonellins nicht mehr gestatten.

Das nach meiner vorstehend besprochenen Methode dargestellte Strophanthin lässt sich durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether von dem anhängenden Ammoniumsulfat vollkommen befreien und bildet nach dem Trocknen ein amorphes, neutral reagirendes und stickstoffreies Product von stark toxischen Eigenschaften. Ueber meine Bemühungen, den Körper krystallisirt zu erhalten, sowie über Zusammensetzung und Spaltungen dieses Strophanthins hoffe ich bald eingehende Mittheilungen machen zu können.

#### 48. R. Hielscher: Ueber $\alpha$ -Methylpyrrolin, *N*-methyl- $\alpha$ -methylpyrrolin und *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

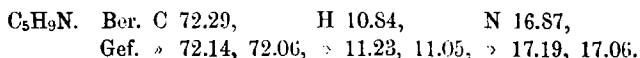
(Eingegangen am 16. Februar.)

Als Ausgangsmaterial dieser Arbeit wurde das Brompropylmethylketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 Br$ , benutzt, aus welchem das  $\alpha$ -Methylpyrrolin und in zweiter Reihe weitere Abkömmlinge dieser Base gewonnen wurden. Das Brompropylmethylketon wurde nach den Angaben von Lipp<sup>1)</sup> aus Acetopropylalkohol und Bromwasserstoffsäure dargestellt und stellte eine unter einem Druck von 60—64 mm bei 105—107° siedende Flüssigkeit dar. In 52 g 10-procentigen alkoholischen Ammoniaks (der doppelten theoretischen Menge) wurden 25 g Brommethylpropylketon gegeben. Nach kurzer Zeit fand unter Erwärmung auf 40—45° Ausscheidung von Bromammonium statt. Nach 48-stündigem Stehen wurde von diesem abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung von Alkohol und Ammoniak eingedampft, mit Wasser und sodann mit Aetzkali versetzt, wodurch eine ölige Base abgeschieden wurde. Dieselbe wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei sie schon mit den ersten Antheilen des Destillats überging, durch Kaliumcarbo-

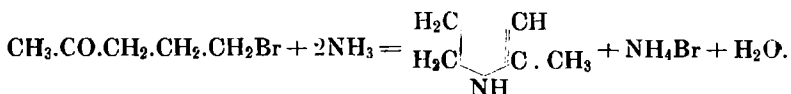
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1, 1196.

nat aus dem Destillat abgeschieden und über Kaliumcarbonat bei 60—70° getrocknet. (Aetzkali ist zum Trocknen ungeeignet, da die Base hierdurch zersetzt wird.) Die Base enthielt noch reichliche Mengen Ammoniak, welche erst bei längerem Erwärmen über Kaliumcarbonat allmählich entweichen. Bei dem Versuch, die trockne und ammoniakfreie Base unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, wurde wohl eine zwischen 95—97° übergehende Flüssigkeit erhalten, doch wurde der grösste Theil der Substanz unter Braunfärbung zersetzt. Unter einem Druck von 110—116 mm ging hingegen der grösste Theil der Base zwischen 50—51° über. Dieselbe ist eine pyridinartig riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 0.8995 bei 22°.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der eines Methylpyrrolins:

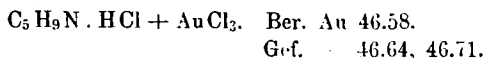


Es hatte mithin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon Ersatz des Broms durch die Amidogruppe und Abspaltung von Wasser stattgefunden:

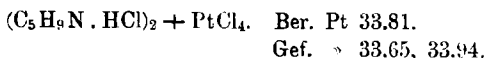


Das  $\alpha$ -Methylpyrrolin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser und besitzt sehr stark basische Eigenschaften. Bei längerer Aufbewahrung bräunt es sich unter Zersetzung.

Das salzsaure Salz erstarrt im Vacuum-Exsiccator, zerfliesst aber an der Luft in kürzester Zeit. Das Goldsalz, welches sich bei längerem Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt, bildet lange Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in heissem Wasser leicht lösen. Schmp. 108°.



Das Platinsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, aus Alkohol aber gut umkrystallisirt werden kann, bildet schwertförmige Krystalle und schmilzt bei 141—142°, beginnt sich aber schon bei 130° zu schwärzen.



Das Quecksilbersalz scheidet sich ölig ab und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Noch energischer als Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur Methylamin auf Brompropylmethylketon ein. Zu der durch Eis

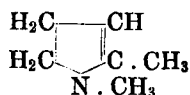
gekühlten 33-procentigen Lösung von Methylamin wurde allmählich Brompropylmethylketon gegeben und die Mischung sodann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war das Bromür völlig verschwunden, hingegen befand sich auf dem roth gefärbten Kolbeninhalt eine dicke harzartige Masse. Aus der von dieser getrennten wässrigen Schicht wurde die Base durch Kali abgeschieden und mit Wasserdämpfen destillirt. Die weitere Reinigung geschah, wie oben für das  $\alpha$ -Methylpyrrolin angegeben.

Ich erhielt hierbei eine unter 93–96 mm Druck zwischen 53° und 54° übergehende Base. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck trat Zersetzung ein.

Wie die Analyse zeigt, ist die Reaction in analoger Weise verlaufen, wie bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Brompropylmethylketon.

$C_6H_{11}N$ . Ber. C 74.23, H 11.34, N 14.43.  
Gef. » 73.97, 74.00, » 11.71, 11.70, » 14.56, 14.36.

Es ist mithin *N*-Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolin:



entstanden. Erwärmt man die Base in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade mit Jodmethyl, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols eine weisse Krystallmasse, welche das Trimethylpyrrolylammoniumjodid darstellt.

Das *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolin ist eine farblose, stark pyridinartig riechende Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Ihr spec. Gewicht ist bei 22° 0.9333. Die Base ist in der 8–9-fachen Menge Wasser unter starker Erwärmung löslich. Ebenso löst sie sich in Alkohol und Aether. Bei längerem Aufbewahren bräunt sie sich. Die Ausbeute an constant siedender Base betrug 20–22 pCt. der Theorie.

Das salzsaure Salz ist äusserst zerfliesslich, zur Analyse eignen sich hingegen das Gold- und Platin-Doppelsalz.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Dasselbe bildet Nadeln, die bei 159° schmelzen, sich aber schon vorher schwärzen.

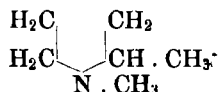
$C_6H_{11}N \cdot HCl + AuCl_3$ . Ber. Au 45.08.  
Gef. » 45.29, 45.37.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, und kann aus diesem gut umkrystallisirt werden. Das Salz bräunt sich bei 140° und schmilzt unter Aufbrausen bei 172–173°.

$(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$ . Ber. Pt 32.24.  
Gef. » 32.10, 32.40.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolin in *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin über. 8 g *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolin wurden in 70–80 g Wasser gelöst, 90 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 und 30 g Zinn hinzugefügt und 15 Stunden lang erhitzt. Sodann wurde abermals Zinn und Salzsäure zugegeben und nochmals 15 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts wurde die wässrige Lösung von rückständigem Zinn und einer obenauf schwimmenden theerartigen Masse getrennt, mit Kalilauge übersättigt und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat konnte durch Pottasche nur ein Theil der übergegangenen Base abgeschieden werden, der Rest wurde der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Die über Pottasche unter Erwärmen getrocknete Base ging bei der Destillation zwischen 86° und 89° über. Nachdem die Temperatur 89° überschritten hatte, begann ein plötzliches Steigen der Temperatur bis auf 120°. Von 120–132° ging noch etwas unangegriffenes *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolin über, sodann stieg das Thermometer bis auf 200°. Bei 203–204° ging eine geringe Menge eines schweren gelben Oels über, welches nicht weiter untersucht wurde. Der zwischen 86° und 89° übergegangene Antheil wurde nochmals destillirt und lieferte eine constant zwischen 87° und 88.5° siedende Base. Die Ausbeute an derselben betrug 15–18 pCt. der Theorie.

Wie die Analyse zeigt, ist das *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin entstanden:



$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 72.73, H 13.13, N 14.14.

Gef. » 72.41, 72.53, » 13.36, 13.33, » 14.51, 14.33.

Das *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin ist eine piperidinartig und zugleich stechend ammoniakalisch riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser. Ihr spec. Gewicht beträgt 0.8299 bei 20°. Das salzsaure Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Goldsalz ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln. Es wurde daher aus Aether umkrystallisirt, in dem es ebenfalls leicht löslich ist und aus dem man es in schön krystallinischer, stäbchenförmiger Structur erhält. Es beginnt bei 160° sich zu schwärzen und schmilzt bei 179–180°.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Ber. Au 44.88.

Gef. » 44.97, 44.70.

Das Platindoppelsalz konnte nur als Syrup erhalten werden.