

nöthig, etwa 2 L abzudestilliren; die im Destillat befindlichen Spaltungsbasen wurden nach dem Eindampfen mit Salzsäure als Chlorhydrate gewogen. Im Destillationskolben befinden sich die Umlagerungsbasen fast völlig zu einem wachsartigen Kuchen zusammengeballt; man filtrirte ab, schüttelte das Filtrat wiederholt mit Benzol durch, löste dann unter Erwärmen in dieser Benzollösung auch den Filtrerrückstand auf, trocknete die Benzollösung über Kaliumcarbonat, destillirte sie ab, entfernte die letzten Reste des Benzols — so gut es ging — durch zeitweises Evacuiren bei 120—130° und unterwarf dann den gesammten Rückstand der »Ameisensäure-Trennung«.

Zwei Versuche ergaben folgendes Resultat:

I. 0.94 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.52 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.06 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

II. 1.08 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.05 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.16 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

Gefunden I: 40 pCt. *o*-Semidin, 42 pCt. *p*-Semidin, 15 pCt. Spaltung.

» II: 42 » » 34 » » 17 » »

Mittel: 41 pCt. *o*-Semidin, 38 pCt. *p*-Semidin, 16 pCt. Spaltung.

Berlin, April 1898.

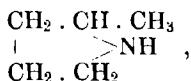
### 155. Gottfried Fenner und Julius Tafel:

#### Ueber 2-Methylpyrrolidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das 2-Methylpyrrolidin,



hat zuerst der Eine von uns <sup>1)</sup> durch Reduction des intramolekularen Anhydrids der  $\gamma$ -Amidovaleriansäure in amylnalkoholischer Lösung mit Natrium erhalten, und aus diesem Reductionsproduct wurden dann zur näheren Charakterisirung der Base von Neugebauer und Tafel <sup>2)</sup> einige Salze dargestellt. Später hat G. Merling <sup>3)</sup> die Ansicht ausgesprochen und sehr wahrscheinlich gemacht, dass die von A. W. v. Hofmann aus Dimethylpiperidin erhaltene und fälschlicherweise <sup>4)</sup> für Methylpiperidin angesehene Base das am Stickstoff methyilirte Derivat des 2-Methylpyrrolidins sei. Er zeigte, dass das Chlor-methylat dieser Base durch intramolekulare Umlagerung des Hydrochloridmethylpiperidins entsteht. Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz <sup>5)</sup> haben diese Versuche Merling's wiederholt und zum Theil

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 249.

<sup>2)</sup> *ibid.* 22, 1865.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 264, 312.

<sup>4)</sup> *ibid.* 322.

<sup>5)</sup> *ibid.* 279, 351.

modificirt und fanden für die als Dimethylpyrrolidin angesprochene Base einen etwas höheren Siedepunkt, als ihn Merling angegeben hatte. Sie haben schliesslich aus dieser Base durch Erhitzen des Hydrochlorats im Salzsäurestrom eine Methylgruppe abgespalten, um zum 2-Methylpyrrolidin ( $\alpha$ -Methylpyrrolidin) selbst zu gelangen und so einen stricten Beweis für die Richtigkeit der Merling'schen Auffassung zu erbringen. Die Beschreibung der Salze ihres Productes stimmt wohl in einigen Punkten, aber doch nicht mit der erforderlichen Schärfe mit der von Neugebauer und Tafel gegebenen überein. Eine erneute sorgfältige Untersuchung dieser Dinge erschien daher dem Einen von uns zur endgültigen Feststellung der Identität der in Rede stehenden Basen schon seit geraumer Zeit nothwendig, um so mehr, als er in der Zwischenzeit die Beobachtung gemacht hatte, dass häufig der käufliche Amylalkohol auch nach Behandlung mit Säuren, wenn nur diese Behandlung nicht ungewöhnlich sorgfältig und andauernd war, bei der Einwirkung von Natrium in der Siedehitze geringe Mengen von Basen, in der Hauptsache Piperidin, liefert<sup>1)</sup>. So war es nicht ausgeschlossen, dass das früher verwendete Reductionsproduct des Methylpyrrolidons eine Beimengung des isomeren Piperidins enthielt, welche, da Siedepunkt und äussere Eigenschaften der beiden Basen wenig differiren, leicht der Beobachtung entgangen sein, aber die Eigenschaften der erhaltenen Salze wesentlich modificirt haben mochte. Bei der erneuten Untersuchung, welche durch verschiedene Umstände, insbesondere die Mühsamkeit der Beschaffung irgend grösserer Mengen Methylpyrrolidons stark verzögert wurde, haben wir einen Amylalkohol verwendet, der, nach sorgfältiger Reinigung mit Säuren, mit Kaliumcarbonat getrocknet und in der Siedehitze mit  $\frac{1}{50}$  seines Gewichts metallischen Natriums behandelt, dann nochmals mit verdünnter Säure ausgeschüttelt und endlich wieder mit Pottasche getrocknet und destillirt worden war. Er lieferte bei erneuter Behandlung mit Natrium keine Spur Basen mehr. Mit solchermaassen gereinigtem Amylalkohol bereitetes Methylpyrrolidin zeigte den vom Einen von uns früher gefundenen Siedepunkt, sodass also damals sicher ein reines Product vorgelegen hat. Dagegen scheint in der That später zur Darstellung der Salze ein Product verwendet worden zu sein, welchem geringe Mengen fremder Basen, wahrscheinlich in der Hauptsache Piperidin, beigemischt waren, denn die jetzt gemachten Beobachtungen weichen in mehreren Punkten von den früheren ab<sup>2)</sup>. Die

<sup>1)</sup> Vergl. Bamberger und Einhorn, diese Berichte 30, 224.

<sup>2)</sup> Hr. Neugebauer, welcher seinerzeit die nähere Untersuchung der Base als Promotionsarbeit ausführte, ist inzwischen leider gestorben; die Promotionschrift wurde nicht gedruckt und seine Notizen stehen mir nicht zur Verfügung, sodass mir Provenienz und Art der Reinigung des von ihm verwendeten Amylalkohols unbekannt ist.

früheren Beobachtungen am Oxalat und Platindoppelsalz konnten wir zwar bis auf geringe Differenzen im Schmelzpunkt resp. Platingehalt bestätigen, aber während früher beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und vorsichtigem Aetherzusatz ein Hydrochlorat erhalten wurde, das über  $200^{\circ}$  schmolz, erwies es sich jetzt, dass die reine Base unter diesen Umständen überhaupt erst mit einem sehr grossen Ueberschuss von Aether ein krystallinisches Salz ausfallen lässt, das ungemein zerfliesslich ist und schon unter  $100^{\circ}$  schmilzt. Es lag in Folge der vorhin erwähnten Beobachtung die Vermuthung nahe, dass das früher analysirte Salz in der Hauptsache aus Piperidinchlorhydrat (Schmp.  $237^{\circ}$ )<sup>1)</sup> bestanden habe. Dieser Annahme schien jedoch die Thatsache zu widersprechen, dass früher aus jenem Hydrochlorat in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Goldchlorid ein Golddoppelsalz gewonnen worden war, dessen abnorm niederer Goldgehalt und abnorm hoher Stickstoffgehalt zur Aufstellung der Formel  $(C_5H_{11}N, HCl)_2AuCl_3$  geführt hatten, während vom Piperidin bisher nur ein normal zusammengesetztes Golddoppelsalz bekannt ist. Andererseits konnten wir aus dem neuerdings erhaltenen, reinen Methylpyrrolidin ein solches abnorm zusammengesetztes Goldsalz nicht darstellen. Beim Vermischen einer concentrirt alkoholischen Lösung des Hydrochlorats mit Goldchlorid und Aether fiel überhaupt nichts aus, wohl aber wurde ein Salz von der früher beobachteten Eigenart und Zusammensetzung erhalten, wenn ein Gemenge von Methylpyrrolidin- und Piperidin-Chlorhydrat und endlich auch, wenn letzteres allein in der angegebenen Weise behandelt wurde. Das früher beobachtete Salz der Zusammensetzung  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2AuCl_3$  gehört also nicht dem Methylpyrrolidin, sondern dem Piperidin zu und entsteht aus letzterem im Gegensatz zum normalen Golddoppelsalz, das in wässriger Lösung gewonnen wird, beim Fällen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid mit Aether. Wir werden dieses Salz und seine Beziehungen zum normalen Chloraurat, ferner das Verhalten anderer Basen in diesem Punkte einer näheren Untersuchung unterziehen und möchten heute nur auf einen analogen Fall in der Literatur hinweisen, in welchem H. Ziegenbein<sup>2)</sup> aus Corydalin in wässriger Lösung ein wahrscheinlich normal zusammengesetztes, amorphes Goldsalz erhielt, das beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in das krystallisirende Salz der abnormen Zusammensetzung  $(C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2AuCl_3$  überging.

Aus der wässrigen Lösung des reinen 2-Methylpyrrolidinchlorhydrats fällt durch Goldchlorid ein Goldsalz der normalen Zusammensetzung  $C_5H_{12}NAuCl_4$ , wie das auch Ladenburg, Mugdan und

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 55.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 234, 502.

Brzostowicz an ihrer aus salzsaurem Dimethylpyrrolidin dargestellten Base beobachtet hatten. Auch die Zerfliesslichkeit des Chlorhydrats ist dem 2-Methylpyrrolidin und der Ladenburg'schen Base gemeinsam. Dagegen stimmten die Angaben jener Forscher über das Verhalten des Golddoppelsalzes und Platindoppelsalzes beim Erhitzen mit unsern neuerdings gemachten Beobachtungen nicht überein. Sie fanden für das Goldsalz den Schmp.  $212^{\circ}$ , während unser Salz schon bei  $161^{\circ}$  völlig geschmolzen war, und für das Platinsalz den Schmp.  $172-173^{\circ}$ , während wir an dem unserigen überhaupt keinen festen Schmelzpunkt bestimmen konnten. Wir haben daher nach der von Merling ausgearbeiteten Methode reines Dimethylpyrrolidin bereitet und nach der Ladenburg'schen Angabe in Methylpyrrolidin übergeführt.

Der Vergleich des daraus erhaltenen Platindoppelsalzes mit dem aus Methylpyrrolidin gewonnenen Präparate ergab völlige Uebereinstimmung in Zusammensetzung und Verhalten beim Erhitzen.

Da sich jedoch die Salze des 2-Methylpyrrolidins selbst zur Erkennung der Base in Folge ihrer Leichtlöslichkeit, geringen Beständigkeit und des damit verbundenen Fehlens scharfer Schmelzpunkte nur wenig eignen, haben wir, um die Identität der aus Methylpyrrolidin und aus Piperidin stammenden Basen endgültig zu erweisen und zugleich eine sichere Grundlage für die spätere Erkennung des 2-Methylpyrrolidins und seines Methylderivates zu schaffen, einen genauen Vergleich des Gold- und Platin-Doppelsalzes des Trimethylpyrrolidinammoniums verschiedener Herkunft angestellt. Das Trimethylpyrrolidinammoniumchlorid entsteht einerseits bei der Umlagerung des Hydrochloridmethylpiperidins; andererseits kann das entsprechende Jodid sehr leicht und glatt auch aus ganz geringen Mengen 2-Methylpyrrolidin oder 1.2-Dimethylpyrrolidin durch Behandlung mit Jodmethyl erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit und die gute Krystallisationsfähigkeit der schon von Merling<sup>1)</sup> kurz beschriebenen Doppelsalze ermöglichen eine sichere Vergleichung auch mit wenig Material, und diese hat in der That die Identität beider Producte und damit also auch die Richtigkeit der Merling'schen Auffassung des Verhaltens des Dimethylpiperidins beim Erhitzen im Salzsäurestrom ausser allen Zweifel gestellt.

### 2-Methylpyrrolidin.

Zur Reduction des Methylpyrrolidons in amyalkoholischer Lösung muss ein ziemlich grosser Ueberschuss von Natrium verwendet werden, da sonst hochsiedende Basen in geringer Menge auftreten, über deren Natur wir nichts Näheres aussagen können. Wir haben auf 1 Theil Methylpyrrolidon 5 Theile Natrium angewendet. Der Siedepunkt der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 318.

mit reinem Amylalkohol dargestellten und mit Baryumoxyd getrockneten Base wurde bei 744 mm Druck zu 95.5—96.5%, das spezifische Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°, zu 0.84 bestimmt. Durch das hohe spezifische Gewicht lässt sich die Base leicht von dem 1-2-Dimethylpyrrolidin unterscheiden, für welches unter denselben Bedingungen das spezifische Gewicht 0.79<sup>1)</sup> gefunden wurde.

Salze des 2-Methylpyrrolidins. — Das Hydrochlorat fällt beim Versetzen einer mit alkoholischer Salzsäure neutralisirten alkoholischen Lösung der Base mit viel Aether theilweise ölig, theilweise in langen Nadeln aus. Der ölige Theil erstarrt nach dem Abgiessen der Mutterlauge und Uebergiessen mit reinem Aether ebenfalls krystallinisch. Das Salz ist ungemein zerfliesslich. Beim Trocknen bei Wasserbadtemperatur schmilzt es, und es tritt starker Basengeruch auf. Die rückständige Masse erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. — Das neutrale Oxalat wurde in der früher beschriebenen Weise dargestellt, es erweichte beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 165° und schmolz bei 178—179° zu einer zähen Flüssigkeit unter schwacher Gasentwicklung. Aber auch dieses Salz riecht beim Trocknen bei 100° stark nach Base.

2-Methylpyrrolidin-Chloroplatinat,  $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$ <sup>2)</sup>. Dieses Salz wird am besten, wie früher angegeben, in alkoholischer Lösung dargestellt. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, aber doch schwerer, als in heissem und krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten in hübschen rothgelben Nadeln. Der Platingehalt des so umkrystallisirten Salzes wurde früher etwas niedriger gefunden, als er der obigen Formel entspricht, sodass die Formel mit einem Molecül  $H_2O$  für wahrscheinlich gehalten wurde. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz fanden denselben niedrigen Platingehalt in ihrem aus Dimethylpyrrolidin dargestellten Präparate. Das neuer-

<sup>1)</sup> Die specifischen Gewichte wurden nur auf zwei Stellen ausgerechnet, weil sie mit geringen Substanzmengen und ohne besondere Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurden. Merling giebt für Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin das specifische Gewicht bei 15° zu 0.799 an. Vor kurzer Zeit hat Hielscher (Diese Berichte 31, 280) für eine von ihm als *N*-Methyl- $\alpha$ -Methylpyrrolidin angesprochene, aus Methylpyrrolidin durch Reduction dargestellte Base den Sdp. 87—88.5° und das specifische Gewicht 0.8299 bei 20° angegeben. Worauf die grossen Differenzen zwischen seinen und den übereinstimmenden Beobachtungen von Merling und uns (Sdp. 96—97°) zurückzuführen sind, vermögen wir nicht zu beurtheilen.

<sup>2)</sup> Dieses Salz wie das im Folgenden beschriebene Golddoppelsalz hat Hr. cand. chem. Friedrich Schulze auf meine Veranlassung hin, von der Laevulinsäure ausgehend, dargestellt. Er musste jedoch äusserer Umstände halber die Arbeit abbrechen. Wir haben seine Präparate benutzt und nur die Analyse des Platindoppelsalzes nachgeholt. Tafel.

dings aus reinem Methylpyrrolidin dargestellte Platindoppelsalz nahm nach dem Trocknen im Vacuum bei  $100^{\circ}$  nicht mehr an Gewicht ab und zeigte scharf den auf die wasserfreie Formel berechneten Platingehalt.

$(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 33.61.

Gef.  $\gg$  33.64, 33.62.

Das Salz hat keinen festen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich, je nach Art des Erhitzens, bei sehr verschiedenen Temperaturen (s. weiter unten).

2-Methylpyrrolidin-Chloraurat,  $C_5H_{12}NAuCl_4$  (untersucht von Friedrich Schulze). Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid erstarrt das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten meist zunächst als goldgelbes Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich und konnte aus dieser Lösung durch Aether nicht mehr in krystallinische Form gebracht werden. Das aus Wasser krystallisirte Salz wurde zur Analyse bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Ber. Au 46.32. Gef. Au 46.19.

Das Salz fängt bei  $155^{\circ}$  an sein Aussehen zu ändern und schmilzt bei  $158-161^{\circ}$  vollständig zusammen.

#### Methylierung des 2-Methylpyrrolidins.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylpyrrolidin in methylalkoholischer Lösung liefert in der Hauptsache ein Gemenge von Dimethylpyrrolidinjodmethylat und von jodwasserstoffsäurem Methylpyrrolidin. Wurde das Reactionsproduct nach Verjagung des Methylalkohols mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, so ging eine Base über, welche in wasserfreiem Zustande bei  $97^{\circ}$  siedete und bei  $20^{\circ}$  das specifische Gewicht 0.83 zeigte, somit in der Hauptsache aus unverändertem Methylpyrrolidin bestand. Der schwach alkalische Rückstand wurde nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und mit Alkohol aufgenommen, aus dem Filtrat der Alkohol verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Natronlauge das Jodmethylat gefällt. Schliesslich wurde der krystallinische Niederschlag mit Natronlauge gewaschen, auf Thon verrieben, wieder mit Alkohol aufgenommen, etwas beigemengtes Natron durch Kohlensäure gefällt, aus dem Filtrat der Alkohol abgedampft und der aschenfreie Rückstand im Vacuum getrocknet. Er betrug, bei 2 g Base, 1.45 g, während 0.7 g trockne Base zurückgewonnen wurden. Das Jodmethylat wurde in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber behandelt und die entstandene Lösung

von Chlormethylat nach dem Einengen direct zur Darstellung des Platin- und Gold-Doppelsalzes verwendet.

1.1.2 - Trimethylpyrrolidinammonium - Platinchlorid,  $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$ , fiel beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids sofort als gelbes körniges Pulver, bestehend aus kleinen, wohlausgebildeten, meist octaëdrischen Kryställchen aus und wurde bei  $107^{\circ}$  getrocknet.

Ber. Pt 30.64. Gef. Pt 30.70.

Eine gleichzeitig mit Merling'schem Dimethylpyrrolidinchloromethylat (siehe unten) erhaltene Fällung zeigte vollkommen das gleiche Aussehen. Beide Fällungen verhalten sich ferner, im Capillarrohr am gleichen Thermometer erhitzt, ganz übereinstimmend. Bei raschem Erhitzen trat gegen  $240^{\circ}$  Verfärbung ein, bei  $250^{\circ}$  war eine schwarze theerartige Masse entstanden, in welcher bei  $255^{\circ}$  heftige Gasentwicklung auftrat. Beide Salze lösten sich schon in 6 Theilen warmer Zehntel-Normal-Salzsäure leicht auf, und beim langsamen Erkalten dieser Lösung oder beim langsamen Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung scheiden sich gut ausgebildete orangerothe Krystalle ab. Für beide wurde die Löslichkeit in Zehntel-Normal-Salzsäure bei  $20^{\circ}$  bestimmt und für das aus 2-Methylpyrrolidin erhaltene Präparat zu 1:30.15 und für das Merling'sche Präparat zu 1:30.00 gefunden. Hr. Professor Dr. Beckenkamp hatte die Freundlichkeit, die beiden Platinsalze einer krystallographischen Vergleichung zu unterziehen und konnte auch hierbei volle Uebereinstimmung konstatiren. Die Krystalle beider Salze sind regulär und zwar Combinationen von Octaëdern und Würfeln.

1.1.2 - Trimethylpyrrolidinammonium - Goldchlorid,  $C_7H_{16}NAuCl_4$ . Auch dieses Salz wurde gleichzeitig aus den Chlormethylaten verschiedener Herkunft durch Fällen der schwach salzsäuren Lösung mit überschüssigem Goldchlorid in völlig übereinstimmender Form als im ersten Moment schleimiger, rasch dichter werdender, goldgelber Niederschlag gewonnen. Das aus Methylpyrrolidin stammende Salz wurde aus heisser Zehntel-Normal-Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Ber. Au 43.45. Gef. Au 43.47.

Das Salz wurde gleichzeitig mit dem ebenso umkrystallisirten Präparate aus Dimethylpyrrolidin im Paraffinbade rasch erhitzt. Beide färbten sich bei  $284-285^{\circ}$  stellenweise schwarz, und bei  $290^{\circ}$  trat übereinstimmend heftige Gasentwicklung auf. Bei langsamem Erhitzen trat die Zersetzung unter Umständen wesentlich früher ein. Beide Salze lösen sich in etwa 60 Theilen kochender Zehntel-Normal-Salzsäure auf. Aus beiden Lösungen krystallisiren zunächst mikroskopische, bei fortschreitender Abkühlung centimeterlange, starre, dünne, schwefelgelbe Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur sind  $800-900$

Theile Zehntel-Normal-Salzsäure zur Lösung erforderlich. Bei 50° fanden wir die Löslichkeit in reinem Wasser für das Salz aus Methylpyrrolidin zu 1:262, für das andere zu 1:260. In siedendem Alkohol löst sich das Trimethylpyrrolidinammoniumgoldchlorid nur etwa halb so leicht als in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in dünnen, langen Nadeln. Sehr leicht löst es sich schon in der Kälte in Aceton und wird daraus durch Wasser wie durch Alkohol in feinen Nadelchen ausgefällt.

#### Dimethylpyrrolidin (nach Merling).

Methylpiperidinjodmethylat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, und das jodfreie Filtrat unter Ueberleiten eines Luftstromes<sup>1)</sup> destillirt. Das übergelassene Dimethylpiperidin siedete unter 763 mm Druck bei 116—119.5°. Es wurde durch Einleiten von Salzsäure unter Kühlung in das salzsaure Salz übergeführt und dieses bei 130—160° mit Salzsäure gesättigt. Aus dem so entstandenen Hydrochloridmethylpiperidinchlorhydrat wurde durch Behandlung der gekühlten, concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkali das freie Hydrochloridmethylpiperidin dargestellt, alsbald mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen des Aethers durch Erwärmen auf dem Wasserbade in das Dimethylpyrrolidinchlormethylat umgelagert. Letzteres Salz wurde durch Lösen in Alkohol und Einstellen in eine Aetheratmosphäre umkrystallisirt und in wohlausgebildeten Prismen erhalten. Das aus ihm durch Destillation gewonnene 1-2-Dimethylpyrrolidin siedete zwischen 96° und 96.5°. Merling fand 96—97°. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz dagegen fanden 98—101°, haben also offenbar ein nicht ganz reines Dimethylpyrrolidin unter den Händen gehabt. Eine Erklärung hierfür mag in dem »abgekürzten Verfahren« zu suchen sein, welches sie zur Darstellung der Base verwendet haben<sup>1)</sup>. Damit ist wohl zugleich eine genügende Erklärung gegeben für die Abweichungen, welche die Ladenburg'schen Beobachtungen an dem Gold- und Platin-Doppelsalze des aus Dimethylpyrrolidin dargestellten Monomethylpyrrolidins unseren Erfahrungen gegenüber aufweisen.

#### 2-Methylpyrrolidin aus Dimethylpyrrolidin.

Reines Dimethylpyrrolidin vom Siedepunkt 96—96.5° wurde in's Hydrochlorat verwandelt und dieses im Salzsäurestrom nach den Angaben von Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz<sup>2)</sup> erhitzt. Das resultirende Hydrochlorat liefert mit Kali destillirt eine Base, welche zum weitaus grössten Theile unter 99° übergang. In den schwerer flüchtigen Antheilen machte sich schon durch einen conyrynähnlichen Geruch die Anwesenheit einer fremden Base bemerkbar. Die Fraction

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 353.

<sup>2)</sup> ibid. 354.



95—97° wurde daher in Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zu eben noch schwach alkalischer Reaction versetzt. Wurde jetzt auf dem Wasserbade eingedampft, so ging die geringe Menge conyirinähnlich riechender Base mit den Wasserdämpfen weg. Aus dem zurückbleibenden Chlorhydrate wurde dann ein Platinsalz gewonnen, welches im Platingehalt, Aussehen, Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen mit dem aus reinem 2-Methylpyrrolidin (aus Methylpyrrolidon) erhaltenen Präparate vollkommen übereinstimmte.

$(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 33.61. Gef. Pt 33.66.

Beide Proben blieben im Capillarrohr rasch erhitzt bis 204° fast unverändert, begannen dann zu sintern und zersetzten sich bei 206—207° unter stürmischer Gasentwicklung. Die Höhe dieser Zahl hängt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Bei sehr langsamem Erhitzen kann schon weit unter dieser Temperatur Zersetzung eintreten; als aber beide Präparate im selben Bade auf den von Ladenburg angegebenen Schmelzpunkt (173°) erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten wurden, blieben sie 5 Minuten lang unverändert, dann erst begannen sie sich an einzelnen Stellen zu schwärzen, und im Laufe einer Viertelstunde verwandelte sich das Ganze in eine schwach aufgeblähte theerige Masse.

Abnormes Golddoppelsalz aus Piperidin,  $(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$ .

Das Salz fällt sofort als körniges, goldgelbes Pulver, bestehend aus mikroskopischen Krystallen mit wohlausgebildeten glänzenden Flächen, wenn die alkoholische Lösung von Piperidinchlorhydrat mit etwas alkoholischer Salzsäure und alkoholischem Goldchlorid versetzt und Aether zugegeben wird. Es nahm nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 100° an Gewicht nicht mehr ab.

$(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$ . Ber. Au 36.04, N 5.13.

Gef. » 36.15, » 5.32.

Ein Salz von gleichem Aussehen und gleichem Goldgehalt wurde aus einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Piperidin und Methylpyrrolidin erhalten.

$(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$ . Ber. Au 36.04. Gef. Au 36.18.

Die genauere Beschreibung des Salzes wird in kurzer Zeit folgen.