

517. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Ueber die Umwandlung der Pyrrole in Pyrroline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.

(Eingeg. am 1. Oct. 1901; mitgeth. in der Sitzung am 14. Oct. von Hrn. O. Diels.)

Im Jahre 1882 erhielten Ciamician und Dennstedt¹⁾ das Pyrrolin durch Reduction des Pyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure. Diese Methode liefert, wie in einer späteren Abhandlung²⁾ angegeben wird, eine wenig befriedigende Ausbeute an Pyrrolin, da 40 pCt. des Pyrrols unangegriffen bleiben und von dem übrigen nur 20 pCt. in Pyrrolin übergeführt werden.

Aus diesem Grunde scheinen Ciamician und Dennstedt das Pyrrolin nur in kleiner Quantität und in nicht völlig reinem Zustande in Händen gehabt zu haben, wie daraus hervorgehen dürfte, dass auch in der ausführlicheren Abhandlung eine Analyse der Base nicht angeführt wird.

Die Methode scheint bei ihrer Anwendung auf gewisse Pyrrolhomologe ganz zu versagen, da Zanetti und Cimatti³⁾ im Laboratorium von Ciamician bei der Reduction des 2.5-Dimethylpyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure an Stelle des gewünschten Dimethylpyrrolins eine Base $C_{12}H_{17}N$ erhielten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt worden ist.

Ciamician und Dennstedt scheinen die Reduction der Pyrrole durch Metalle und Mineralsäuren nicht versucht zu haben. Denn sie schreiben in ihrer ersten Abhandlung: »*Da, wie bekannt, die Mineralsäuren verharzend auf das Pyrrol einwirken, so haben wir als Reduktionsmittel Zinkstaub und Essigsäure angewendet.*«

Wir haben gelegentlich der Untersuchung jener Pyrrolhomologen, welche nach den von L. Knorr früher beschriebenen Pyrrolsynthesen leicht in grösserer Menge erhalten werden können, die Reduktionsversuche Ciamician's und seiner Schüler wieder aufgenommen und mannigfaltig variirt, in der Absicht, eine ausgiebigere Methode zur Darstellung von Pyrrolinen und Pyrrolidinen zu gewinnen. Dabei stellte sich heraus, dass, entgegen der Annahme von Ciamician und Dennstedt, die Reaction günstiger verläuft, wenn Mineralsäuren an Stelle der Essigsäure zur Verwendung kommen, sofern nur durch geeignete Versuchsanordnung der Verharzung der Pyrrole möglichst vorgebeugt wird⁴⁾. Nach unseren Erfahrungen wird die Reduction

¹⁾ Diese Berichte 15, 1831 [1882]. ²⁾ Diese Berichte 16, 1536 [1883].

³⁾ Diese Berichte 30, 1588 [1897].

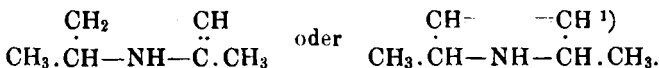
⁴⁾ D. R.-P. No. 116335 [1900]. Siehe auch Chem. Centralblatt 1901, I, 71. Durch einen Druckfehler ist der Siedepunkt des 2.5-Dimethylpyrrolins zu 190° anstatt zu 106° angegeben worden.

am bequemsten mit Zinkstaub und Salzsäure durchgeführt. Doch können auch Eisen und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Aluminium und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure, sowie andere derartige Reductionsgemische Verwendung finden. Mit Hilfe von Zink und Salzsäure konnten wir auch in solchen Fällen Pyrroline gewinnen, in denen die Methode von Ciamician und Dennstedt völlig versagt.

So z. B. konnten bei der Reduction des 2.4-Dimethylpyrrols 48 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dimethylpyrrolin gewonnen werden. Das 1.2.5-Trimethylpyrrolin wurde in einer Ausbeute von 32 pCt. der Theorie erhalten. Die Reduction des Pyrrols liefert nur bis zu 18 pCt. Pyrrolin, da das Pyrrol gegen Mineralsäuren empfindlicher ist als seine Homologen.

Im Folgenden werden wir an einigen Beispielen die Versuchsbedingungen beschreiben, welche sich nach vielfach variirten Versuchen als die geeignetsten ergeben haben. Bei der Ausarbeitung der Methode haben uns die Herren Constantin Jakobi und Hermann Bufl eb unterstützt; ihr Antheil soll an den betreffenden Stellen noch besonders hervorgehoben werden.

2.5-Dimethylpyrrolin,



(Zum Theil mitbearbeitet von C. Jakobi.)

Als Ausgangsmaterial diente 2.5-Dimethylpyrrol vom Sdp. 169° (corr.)²⁾, welches zum Theil aus Diacetbernsteinsäureester, zum Theil direct aus Acetylaceton dargestellt wurde.

In ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher Theile 2.5-Dimethylpyrrol und Wasser wird unter gutem Umschütteln in gelinder Wärme (30—40°) erst 20-procentige, dann rauchende Salzsäure allmählich eingetragen. Bei kleinen Mengen (ca. 20 g 2.5-Dimethylpyrrol) ist die Reduction bereits nach 10—15 Minuten beendet, was man daran erkennt, dass die saure Lösung keine Fichtenspannreaction mehr giebt. Die Reactionsmasse wird mit Natronlauge übersättigt der Wasserdampfdestillation unterworfen, aus dem Destillate das stark basische Dimethylpyrrolin durch festes Aetzkali zur Abscheidung gebracht und durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute betrug 27 pCt. der Theorie.

Das 2.5-Dimethylpyrrolin ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von starkem Aminbasegeruche und stark basischem

¹⁾ Die Lage der doppelten Bindung muss vorläufig unentschieden bleiben.

²⁾ Knorr, [diese Berichte 18, 1565 [1885], giebt den Siedepunkt 165° (uncorr.) an.

Charakter. Es mischt sich mit wenig Wasser; auf weiteren Zusatz von Wasser tritt zuerst Trübung, dann wieder Lösung ein. Die Base hält hartnäckig Wasser zurück und wurde deshalb durch Erwärmen mit Baryumoxyd getrocknet. Sie siedet unter 736 mm Druck bei 106° (F. g. i. D.).

0.1576 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.1624 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 17.3 ccm N (10°, 742 mm).

C₈H₁₁N. Ber. C 74.23, H 11.34, N 14.43.

Gef. » 74.22, » 11.45, » 14.01.

Volumgewicht d_4^{20} 0.8369.

Brechungsindex n_D^{20} 1.4401.

Molekular-Refraction M_{Na} . Gef. 30.61. Ber. 30.92.

Als Nebenproduct entsteht eine hochsiedende, von 230—260° übergehende Base, die bisher noch nicht näher untersucht worden ist.

Das *Chloroplatinat* des 2.5-Dimethylpyrrolins ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der stark eingeeengten salzsauren Lösung in orange gefärbten Prismen oder Rhomben, die, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, unscharf bei 198° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen.

0.2471 g Sbst.: 0.0787 g Pt.

C₁₂H₂₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 32.10. Gef. Pt 31.85.

Das *Chloraurat* wird beim langsamen Eindunsten seiner salzsauren Lösung in Form von sechsseitigen Prismen erhalten. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt unter Sintern bei 68—69° und zersetzt sich bei 150° unter lebhaftem Aufschäumen.

0.3536 g Sbst.: 0.1602 g Au.

C₈H₁₂NCl₄Au. Ber. Au 45.11. Gef. Au 45.31.

Das *Pikrat* ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Aus ätherischer Lösung fällt es in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 105° aus.

0.1924 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₂H₁₄O₇N₄. Ber. N 17.18. Gef. N 17.11.

Das *Pikrolonat*¹⁾ ist besonders zur Charakterisirung des 2.5-Dimethylpyrrolins geeignet. Es bildet kleine, prismatische Krystalle von rothbrauner Farbe, welche sich in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösen und bei 130° unter Zersetzung schmelzen.

0.1662 g Sbst.: 28.4 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₆H₁₇O₅N₅. Ber. N 19.39. Gef. N 19.27.

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 30, 914 [1897].

2.4-Dimethylpyrrolin.

(Mitarbeitet von H. Buffleb.)

Das zu den folgenden Versuchen verwandte 2.4-Dimethylpyrrol¹⁾ wurde nach den Angaben von L. Knorr aus Acetessigester und Isosnitrosoacetessigester gewonnen. Die Reduction zu dem entsprechenden Pyrrolin führt man in der oben geschilderten Weise durch; es hat sich jedoch als zweckmässig erwiesen, anfangs die Temperatur des Reductionsgemisches auf etwa 5° zu halten und später auf 30—40° ansteigen zu lassen. Bei Verarbeitung von 20 g Dimethylpyrrol ist die Reduction nach 1½—2 Stunden beendet.

Das 2.4-Dimethylpyrrolin siedet unter 752 mm Druck bei 121° (F. g. i. D.). Es besitzt einen durchdringenden charakteristischen Geruch und gleicht in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten dem 2.5-Dimethylpyrrolin.

0.1260 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.1276 g H₂O. — 0.2423 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 760 mm).

C₆H₁₁N. Ber. C 74.23, H 11.33, N 14.43.

Gef. » 74.07, » 11.25, » 14.33.

Volumgewicht d₄²⁰ 0.8554.

Brechungsindex n_D²⁰ 1.4493.

Molekular-Refraction M_N. Gef. 30.43. Ber. 30.92.

Das *Chloroplatinat* des 2.4-Dimethylpyrrolins scheidet sich aus der salzsauren Lösung in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 185° ab. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das *Chloraurat* ist ausserordentlich löslich und konnte nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden, da es sich leicht unter Goldabscheidung zersetzt.

Das *Pikrat* fällt aus der alkoholischen Lösung, besonders auf Zusatz von wenig Ligroin, in Form hellgelber, durchsichtiger Prismen aus. Schmp. 102—104°.

0.1630 g Sbst.: 24.3 ccm N (14°, 742 mm).

C₁₂H₁₄O₇N₄. Ber. N 17.18. Gef. N 17.12.

Das *Pikrolonat* scheidet sich aus alkoholischer Lösung in dunkelgelben, kleinen Krystallen vom Schmp. 225° ab. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether und Ligroin.

0.1010 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₈H₁₉O₅N₅. Ber. N 19.39. Gef. N 19.46.

Das *Jodmethylat des 1.2.4-Trimethylpyrrolins* wurde durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung des 2.4-Dimethylpyrrolins bei Gegenwart von Natrium-

¹⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 236, 326 [1886]. Das im Wasserstoffstrom destillierte 2.4-Dimethylpyrrol siedete unter 743 mm Druck constant bei 165° (F. g. i. D.), während früher 171° (corr.) gefunden wurde.

methylat erhalten. Es stellt eine äusserst zerfliessliche Krystallmasse dar, sodass von seiner Analyse abgesehen werden musste. Das aus ihm leicht zu gewinnende *Chloroplatinat des 1.2.4-Trimethylpyrrolin-methylhydroxyds* krystallisirt aus der wässrigen Lösung in orangegefärbten Nadeln vom Schmp. 251°. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.2546 g Subst.: 0.0761 g Pt.

$C_{16}H_{32}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.85.

1.2.5-Trimethylpyrrolin.

(Zum Theil mitbearbeitet von C. Jakobi.)

Dieses Trimethylpyrrolin wurde nach der oben beim 2.5-Dimethylpyrrolin beschriebenen Methode aus dem 1.2.5-Trimethylpyrrolin¹⁾ gewonnen. Die sorgfältig über Baryumoxyd getrocknete Base siedet im Gegensatz zu den Dimethylpyrrolinen auffällig inconstant. 40 g von 104—120° übergehende Base wurden in drei Fractionen

8 g	vom Sdp.	105—110°
24 »	»	» 110—115°
8 »	»	» 115—120°

zerlegt.

Die Fractionen zeigen in ihrer Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied und liefern bei der Analyse mit genügender Schärfe die dem Trimethylpyrrolin entsprechenden Werthe. Diese auffällige Erscheinung, welche den Eindruck hervorruft, als ob ein Gemisch isomerer Basen $C_7H_{13}N$ vorliege, vermochten wir bis jetzt nicht aufzuklären.

I. Analyse der Fraction vom Sdp. 105—110°:

0.1300 g Subst.: 0.3594 g CO_2 , 0.1390 g H_2O . — 0.1514 g Subst.: 16.3 ccm N (8°, 747 mm).

II. Analyse der Fraction vom Sdp. 110—115°:

0.1666 g Subst.: 0.4600 g CO_2 , 0.1787 g H_2O . — 0.1989 g Subst.: 22.2 ccm N (22°, 752 mm).

III. Analyse der Fraction vom Sdp. 115—120°:

0.1769 g Subst.: 0.4888 g CO_2 , 0.1911 g H_2O . — 0.1825 g Subst.: 19.3 ccm N (10°, 742 mm).

$C_7H_{13}N$. Ber. C 75.68, H 11.71, N 12.61.

Gef. C I. 75.40, II. 75.31, III. 75.36, H I. 11.80, II. 11.92, III. 12.00.

» N I. 12.66, II. 12.51, III. 12.36.

¹⁾ L. Knorr und A. Franzen, Ann. d. Chem. 236, 304 [1886].

Constanten der drei Fractionen:

	I.	II.	III.
Volumgewicht d_4^{20}	0.8138	0.8131	0.8206
Brechungsindex n_D^{20}	1.4334	1.4365	1.4422
Molecularrefraction M_{Na} gefunden	35.48	35.37	35.81
berechnet	—	35.52	—

Das 1.2.5-Trimethylpyrrolin gleicht äusserlich den Dimethylpyrrolinen, scheint aber luftempfindlicher zu sein und löst sich sehr viel schwerer in Wasser als diese. Gegenüber Kaliumpermanganat zeigt die Base das Verhalten einer ungesättigten Verbindung¹⁾.

Eine Auflösung von 0.01 g Trimethylpyrrolin in 1 ccm Normal-schwefelsäure entfärbte eine 4-procentige, tropfenweise zugesetzte Kaliumpermanganatlösung sofort.

Bei der Reduction des Trimethylpyrrols mit Zink und Salzsäure bilden sich ebenfalls als Nebenproducte hochsiedende, basische Substanzen, die bisher noch nicht näher untersucht worden sind.

Zur näheren Charakterisirung des 1.2.5-Trimethylpyrrolins wurden einige Salze hergestellt. Hierbei erwiesen sich die aus den oben erwähnten drei Fractionen (Sdp. 105—110°, 110—115°, 115—120°) gewonnenen Salze vollkommen identisch.

Das *Chloroplatinat* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Man scheidet es deshalb zweckmässig aus einer absolut-alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether ab. Die so erhaltenen, braunen, unregelmässigen Platten schmelzen bei ca. 150°.

Das *Chloraurat* scheidet sich aus einer heissen Lösung beim langsamen Erkalten in drei- und vier-blättrigen Rosetten ab, die in Alkohol leicht löslich sind. Es schmilzt bei ca. 115° unter Zersetzung.
0.1289 g Stbst.: 0.0561 g Au.

$C_7H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 43.71. Gef. Au 43.52.

Das *Pikrat* ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, in Aether fast unlöslich. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, glitzernden, oft rechtwinklig umgrenzten Nadeln, welche zwischen 195—205° unter Zersetzung schmelzen.

0.1208 g Stbst.: 17.5 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{13}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.35.

Das *Pikrolonat* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung langsam in gelbbraunen, concentrisch angeordneten Prismen, die in Wasser leicht, in Aether wenig löslich sind. Zersetzungspunkt zwischen 180 und 190°.

0.1203 g Stbst.: 19.5 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{17}H_{21}O_5N_5$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.29.

¹⁾ Willstätter, diese Berichte 28, 2280 [1895] und 33, 1167 [1900].

Das *Jodmethylat* des 1.2.5-Trimethylpyrrolins fällt aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz von Jodmethyl langsam in weissen Schuppen aus, die sich im Licht braun färben. Es ist stark hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei ca. 272° unter Zersetzung. Die aus einer alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Aether abgeschiedene Substanz schmilzt bedeutend höher, bei ca. 310° .

0.1347 g Sbst.: 0.1248 g AgJ.

$C_8H_{16}NJ$. Ber. J 50.20. Gef. J 50.07.

Pyrrolin

(mitbearbeitet von C. Jakobi).

Während in den bisher beschriebenen Fällen zu dem Gemisch von Pyrrol, Zinkstaub und Wasser die Säure in kleinen Portionen hinzugefügt wurde, hat es sich bei der Reduction des Pyrrols selbst als vortheilhafter erwiesen, dasselbe in das Wasserstoff entwickelnde Gemisch von Salzsäure und Zinkstaub einzutragen.

In ein Gemisch von 20 g Zinkstaub und 50 ccm 20-procentiger Salzsäure lässt man 5 g Pyrrol eintropfen und setzt dann allmählich noch 30—40 ccm rauchender Salzsäure zu. Während der ganzen Operation schüttelt man das Reaktionsgemisch kräftig und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über $20-25^{\circ}$ steigt. Nach circa $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Reduction beendet. Aus der mit Alkali übersättigten Reaktionsflüssigkeit wird die Base mit Wasserdampf abgeblasen und das neutralisirte Destillat zur Trockne verdampft. Der mit Kalilauge (1:1) versetzte Rückstand wird zunächst unter Rückfluss erhitzt, um das bei der Reduction als Nebenproduct entstandene Ammoniak abzutreiben, die Base dann abdestillirt, das Destillat mit festem Aetzkali und schliesslich mit Baryumoxyd scharf getrocknet. Das so gewonnene Pyrrolin stellt nach der Rectification eine sehr leicht flüchtige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 90° (F. g. i. D.) bei 748 mm Druck dar. Es zieht begierig Wasser an und ist daher schwer von den letzten Spuren Wassers zu befreien.

0.1683 g Sbst.: 0.4273 g CO_2 , 0.1549 g H_2O . — 0.1441 g Sbst.: 25.3 ccm N (20° , 754 mm).

C_4H_7N . Ber. C 69.56, H 10.15, N 20.29.

Gef. » 69.24, » 10.23, » 19.93.

Volumgewicht d_4^{20}	0.9097.
Brechungsindex n_D^{20}	1.4664.
Molekularrefraction M_{Na} gefunden . . .	21.02.
berechnet	21.72.

Wie oben schon erwähnt wurde, haben Ciamician und Dennstedt das Pyrrolin zuerst durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Sie geben den Siedepunkt zu 90—91° an. Ciamician und Dennstedt¹⁾ und später Anderlini²⁾ haben das Pyrrolin durch Darstellung einer Reihe von Salzen und Derivaten näher charakterisirt. Diesen Angaben haben wir nur Weniges hinzuzufügen.

Das *Chloroplatinat*³⁾ schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Das *Pikrolonat* ist von den Salzen des Pyrrolins durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Aus alkoholischer Lösung erhält man es in Form von gelben, rhombischen Platten, die in Wasser und Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich sind. Das Salz bräunt sich bei ca. 235° und ist bei 260° unter Zersetzung geschmolzen.

0.1613 g Sbst.: 30.4 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{14}H_{15}O_5N_5$. Ber. N 21.02. Gef. N 20.82.

Ciamician und Magnaghi⁴⁾ haben das Pyrrolin und das 1-Methylpyrrolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Pyrrolidine verwandelt. In der gleichen Weise konnten wir das 1.2.5-Trimethylpyrrolin zu dem schon bekannten 1.2.5-Trimethylpyrrolidin und das 2.4-Dimethylpyrrolin zu dem bisher noch nicht beschriebenen 2.4-Dimethylpyrrolidin reduciren.

Bei diesen Reductionen stösst man aber auf grosse Schwierigkeiten. Wir gewannen wenigstens nur in vereinzelt Fällen trotz mannigfach abgeänderter Bedingungen völlig reine Substanzen. Ausserdem bleibt die Hydrirung nicht bei der Bildung des Pyrrolidins stehen, sondern es entstehen unter Sprengung des Ringsystems je nach der Reductionstemperatur grössere oder geringere Quantitäten eines Kohlenwasserstoffes. So liefert das 1.2.5-Trimethylpyrrolidin neben Methylamin das normale Hexan, und das 2.4-Dimethylpyrrolidin neben Ammoniak das β -Methylpentan.

Unsere Bemühungen, für die Reduction der Pyrroline zu Pyrrolidinen ebenfalls eine bequemere Methode auszuarbeiten, haben bis jetzt kein recht befriedigendes Ergebniss gehabt.

2.4-Dimethylpyrrolidin

(mitbearbeitet von H. Buflöb).

3 g 2.4-Dimethylpyrrolin wurden mit 15 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7, 5 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.9 und 1 g rothen Phosphor in einem mit Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1831 [1882]; 16, 1536 [1883].

²⁾ Diese Berichte 22, 2512 [1889]. ³⁾ Diese Berichte 16, 1539 [1883].

⁴⁾ Diese Berichte 18, 2079 [1885]. Siehe auch Ciamician und Piccini, diese Berichte 30, 1789 [1897].

säure gefüllten¹⁾ Rohre 4 Stunden auf 210—230° erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Wegkochen des als Nebenproduct gebildeten β -Methylpentans die Base in der üblichen Weise abgetrennt und gereinigt.

Im Folgenden mögen die Analysen von drei verschiedenen, auf diesem Wege erhaltenen Präparaten mitgeteilt werden:

I. Analyse eines Präparates vom Sdp. 112—116°:

0.1235 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.1374 g H₂O. — 0.2058 g Sbst.: 25.4 ccm N (17°, 757 mm).

II. Analyse eines Präparates vom Sdp. 115—120°:

0.1759 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.1947 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 23.4 ccm N (19°, 748 mm).

III. Analyse eines Präparates vom Sdp. 115—118°:

0.1456 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.1634 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 749 mm).

C₆H₁₃N. Ber. C 72.72, H 13.13, N 14.14.

Gef. C I. 72.52, II. 72.86, III. 72.90, H I. 12.36, II. 12.30, III. 12.47.

» N I. 14.27, II. 13.97, III. 14.04.

Die Analyse ergab demnach für Kohlenstoff und Stickstoff stimmende Werthe, während für Wasserstoff im Durchschnitt 0.75 pCt. zu wenig gefunden wurden. Die Präparate enthielten, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, weder Jod noch Phosphor.

Zur weiteren Reinigung wurde die Base einer abermaligen Reduction mittels Zinkstaub und Salzsäure bei 100° unterworfen. Es resultirte eine Substanz, welche noch immer ca. 0.45 pCt. Wasserstoff zu wenig enthält. Das so gewonnene Präparat siedete unter 753 mm Druck bei 115—117° (F. g. i. D.) und diente zu den folgenden Versuchen.

I. 0.1681 g Sbst.: 0.4488 g CO₂, 0.1930 g H₂O. — II. 0.1776 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.2014 g H₂O. — 0.1946 g Sbst.: 24.8 ccm N (24°, 751 mm).

C₆H₁₃N. Ber. C 72.72, H 13.13, N 14.14.

Gef. » 72.81, 72.70, » 12.76, 12.60, » 14.12.

Volumgewicht d_4^{20} 0.8297

Brechungsindex n_D^{30} 1.4325

Molekularrefraction M_N , gefunden 31.31.

berechnet 30.98.

¹⁾ Bei dem Füllen der Röhren mit Kohlensäure folgten wir einer alten Angabe von A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 155, 270. Unter diesen Umständen sprangen selbst beim Erhitzen auf 270—280° nur ganz vereinzelt Röhren aus leicht schmelzbarem Glase. Man vergl. Bamberger und Lengfeld, diese Berichte 23, 1143 [1890].

Das 2.4-Dimethylpyrrolidin stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, welche in ihren Eigenschaften vollkommen dem 2.4-Dimethylpyrrolin gleicht.

Das *Chloroplatinat* scheidet sich aus der concentrirten salzsauren Lösung in dunkelgelben Nadelchen ab, die aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden können. Schmelzpunkt unscharf bei 210°.

Das *Pikrat* fällt aus wässriger wie alkoholischer Lösung in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 116—117° aus.

0.1277 g Sbst.: 19.6 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{12}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.05.

Das *Pikrolonat* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelben Nadelchen vom Schmp. 227°.

0.1666 g Sbst.: 28.6 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{21}O_5N_5$. Ber. N 19.28. Gef. N 19.23.

1.2.5-Trimethylpyrrolidin

(zum Theil mitbearbeitet von C. Jakobi).

3 g 1.2.5-Trimethylpyrrolin, 25 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7 g) und 2 g rother Phosphor wurden 2 Stunden auf 210° und dann 3 Stunden auf 235—240° erhitzt. Es hatten sich geringe Mengen eines leichten Kohlenwasserstoffes gebildet. Aus der sauren Lösung wurde die Base in der gewöhnlichen Weise abgeschieden. Sie ging nach dem Trocknen über Baryumoxyd unter 741 mm Druck von 113—117° (F. g. i. D.) über.

0.1390 g Sbst.: 0.3771 g CO₂, 0.1658 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 18.2 ccm N (8°, 750 mm).

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.34, H 13.27, N 12.39.

Gef. » 73.99, » 13.25, » 12.45.

Es liegt also das bereits von Tafel¹⁾ und von Merling²⁾ beschriebene 1.2.5-Trimethylpyrrolidin vor. Tafel giebt den Siedepunkt zu 115—116°, Merling zu 114—117° an.

Bei einer zweiten Versuchsreihe konnten nur annähernd reine Präparate gewonnen werden.

Es wurden jedesmal 3 g Trimethylpyrrolin mit 15 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7, 5 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.9 und 1.3 g Phosphor 4 Stunden auf 210—230° erhitzt. Es resultirte eine von 106—120° siedende Base, welche sich beim Stehen an der Luft schnell gelb färbte. Sie wurde deshalb nochmals in der gleichen Weise mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelt. Die so erhaltene farblose Base siedete bei 109—113°, also etwas

¹⁾ Tafel und Neugebauer, diese Berichte 23, 1544 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 264, 344 [1891].

niedriger als Tafel und Merling angeben, und gab bei der Analyse stets zu niedrige Werthe im Kohlenstoffgehalt.

0.2076 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.2497 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 0.4846 g CO₂, 0.2134 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.5°, 748 mm).

C₇H₁₅N. Ber. C 74.33, H 13.28, N 12.38.
Gef. » 73.57, 73.51, » 13.36, 13.19, » 12.33.

Die aus dem letzten Präparate dargestellten Salze erwiesen sich indessen mit den von Tafel und von Merling beschriebenen identisch.

Das *Chloroplatinat*¹⁾ fällt aus der absolut alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in schmutzig-gelben Blättchen aus, die sich zwischen 190° und 210° zersetzen.

Das *Chloraurat*²⁾ scheidet sich aus der salzsauren Lösung in centrisch angeordneten, moosartigen Blättchen ab, die bei ca. 165° sintern und bei ca. 178° unter Zersetzung schmelzen.

Das *Pikrat*, welches ebenso wie das Pikrolonat bisher noch nicht beschrieben worden ist, fällt aus alkoholischer Lösung in farnkrautartigen Gebilden aus. Es ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei ca. 163°.

0.1347 g Sbst.: 19.2 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₃H₁₈O₇N₄. Ber. N 16.37. Gef. N 16.45.

Das *Pikrolonat* wird aus concentrirter alkoholischer Lösung in langen Nadeln gewonnen, die in Wasser leicht löslich sind und bei ca. 193° schmelzen.

0.1401 g Sbst.: 22.6 ccm N (13°, 741 mm).

C₁₇H₂₃O₅N₅. Ber. N 18.57. Gef. N 18.58.

Ueber das *Jodmethylat* des 1.2.5-Trimethylpyrrolidins finden sich in der Literatur unter einander abweichende Angaben. Nach Tafel schmilzt es bei 255—256°³⁾, nach Merling bei 400°⁴⁾.

Nach unseren Erfahrungen scheidet es sich aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz von überschüssigem Jodmethyl in weissen Flocken ab, welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether erhöht sich der Schmelzpunkt auf 310°. Beim Stehen der alkoholischen Lösung in einer Aetheratmosphäre krystallisirt das Jodmethylat in schön ausgebildeten, dem Kochsalz ähnlichen Würfeln aus, eine Erscheinung, welche nach Merling für das 1.2.5-Trimethylpyrrolidinjodmethylat charakteristisch sein soll.

0.1989 g Sbst.: 0.1840 g AgJ.

C₁₈H₁₈NJ. Ber. J 49.80. Gef. J 50.00.

Einen Ueberblick über die oben beschriebenen Pyrroline möge die folgende Tabelle gewähren:

¹⁾ Tafel und Neugebauer, l. c. 1549; Merling, l. c. 334.

²⁾ Merling, l. c. 335.

³⁾ Diese Berichte 23, 1549 [1890]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 264, 330 [1891].

	Pyrrolin	2.4-Dimethyl- pyrrolin	2.5-Dimethyl- pyrrolin	1.2.5-Trimethylpyrrolin		
Siedepunkt . . .	90°	121°	106°	105—120°		
Volumgewicht d_4^{20} .	0.9097	0.8554	0.8369	Fraction 105—110° 0.8138	Fraction 110—115° 0.8131	Fraction 115—120° 0.8206
Brechungsindex n_D^{20}	1.4664	1.4493	1.4401	1.4334	1.4365	1.4422
Molekularrefraction M _N	21.02	30.43	30.61	35.48	35.73	35.81
Chloroplatinat . .	Schmp. ca. 182°	Nadelchen, Schmp. 185°	Prismen oder Rhomben, Schmp. 198°	Platten, Schmp. ca. 150°		
Chloraurat	—	—	6-seitige Prismen, Schmp. 68—69°	Rosetten, Schmp. ca. 115°		
Pikrat	Nadeln, Schmp. 156°	Prismen, Schmp. 102—104°	Nadeln, Schmp. 105°	Nadeln, Schmp. unscharf 195—205° unter Zersetzung		
Pikrolonat	Platten, Schmp. ca. 260° unter Zersetzung	Schmp. 225°	Prismen, Schmp. 130°	Prismen, Schmp. unscharf 180—190° unter Zersetzung		

518. Robert Cohn: Eine neue Methode zur maass- und gewichts-analytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink.

(Eingegangen am 15. October 1901.)

I. Maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers.

Das Quecksilberrhodanid $Hg(SCN)_2$ ist ein in Wasser äusserst schwer lösliches Salz, das sich ebenso wie das Quecksilbercyanid durch das Fehlen der elektrolytischen Dissociation auszeichnet und sich stets bildet, wenn Quecksilber- und Rhodan-Ionen zusammentreffen. Die Bildung dieses undissociierten Körpers ermöglicht eine maassanalytische Quecksilberbestimmung analog der Volhard'schen Silbertitration.

Versetzt man die verdünnte wässrige Lösung eines Quecksilbersalzes mit Eisenalaun und fügt nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure geringe Mengen von Rhodanalkali hinzu, so erhält man nicht die rothe Farbe des Eisenrhodanids, vielmehr bleibt die Lösung farb-