

eine bequeme Darstellungsmethode¹⁾ des Acetonylacetons kennen gelehrt hat, wesentlich erleichtert ist. Ich hoffe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Neugebauer in nächster Zeit ausführlicher über diese Körper berichten zu können.

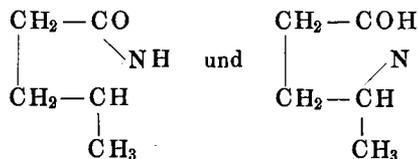
355. Julius Tafel: Ueber die γ -Amidovaleriansäure. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die γ -Amidovaleriansäure habe ich früher durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons dargestellt und nach einem ziemlich mühevollen Verfahren²⁾ isolirt. Weit einfacher gestaltet sich die Gewinnung der Säure aus ihrem Anhydrid, welches seinerseits aus dem rohen Reductionsproducte der Phenylhydrazinlävulinsäure durch directe Destillation erhalten werden kann. Durch heisses Alkali wird nämlich das Anhydrid in das Salz der Amidosäure verwandelt.

Für das γ -Amidovaleriansäureanhydrid habe ich früher²⁾ zwei Formeln als gleichberechtigt angegeben:



Die nähere Untersuchung des Körpers, insbesondere sein Verhalten gegen salpetrige Säure hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden.

Das Nitrosoprodukt konnte zwar infolge geringer Beständigkeit nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden, jedoch erweist es sich als wahres Nitrosamin sowohl durch die Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure als durch sein Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen Alkalien.

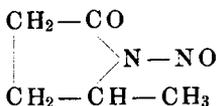
Durch erstere wird es in das Anhydrid zurückverwandelt; durch letztere dagegen schon bei 0° unter rapider Stickstoffentwicklung in das Salz der γ -Oxyvaleriansäure,



¹⁾ Diese Berichte XXII, 169.

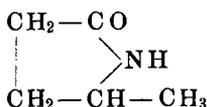
²⁾ Diese Berichte XIX, 2415.

übergeführt. Eine solche glatte Reaction ist nur unter Annahme der Formel



leicht verständlich.

Durch diese Beobachtungen, sowie durch die früher beschriebene Reduction des Anhydrids zu einem Methylpyrrolidin¹⁾ erscheint für dasselbe die Formel



erwiesen, und ich nenne daher den Körper 5-Methylpyrrolidon²⁾.

γ -Amidovaleriansäure.

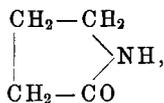
Methylpyrrolidon wird mit einer Lösung von 2 $\frac{1}{2}$ Theilen Barythydrat in 10 Theilen Wasser etwa zwei Stunden gekocht und dann die heisse Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Dabei wird das gebildete Barytsalz der Amidosäure vollkommen zerlegt, so dass beim Eindampfen des Filtrats die freie Säure als ein farbloser Syrup erhalten wird, der bei längerem Stehen oder Behandeln mit Alkohol zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. So wurden aus 10 g Anhydrid 10.3 g krystallisirte Säure gewonnen.

Salze der Amidovaleriansäure sind früher nicht beschrieben worden; es lassen sich solche mit Basen und mit Säuren erhalten. Die ersteren sind jedoch überaus wenig beständig und werden schon von Kohlensäure³⁾ zerlegt. Das Kali- und Natronsalz bilden amorphe, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende, in Alkohol lösliche Massen.

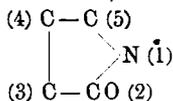
Weit beständiger sind die Salze der Amidosäure mit Säuren.

1) Diese Berichte XX, 250.

2) Ich bezeichne mit »Pyrrolidon« die Verbindung



vergl. Pechmann (Pyridon) diese Berichte XVIII, 318, und Knorr (Lepidon, Pyrazolon) Ann. Chem. Pharm. 236, 104, und 238, 145. Die Stellung der Substituenten bezeichne ich durch Zahlen mit dem Stickstoff beginnend und über die Carbonylgruppe weiter zählend, also nach dem Schema



Hydrochlorat. Die Säure löst sich in überschüssiger alkoholischer Salzsäure leicht auf, und Aether fällt aus dieser Lösung ein Oel, welches bald zu strahlig vereinigten Spiessen erstarrt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmelzen bei 154°.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₁₁ N O ₂ , HCl
HCl	23.60	23.73 pCt.

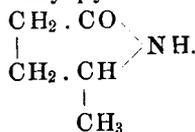
Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in feinen, hellgelben Blättchen, welche sich gegen 200° zersetzen.

γ -Amidovaleriansäureäthylester. Wird die Säure in alkoholischer Salzsäure gelöst, unter Einleiten von Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann der Alkohol verdampft, so bleibt ein wenig braun gefärbter Syrup, welcher äusserst hartnäckig Salzsäure zurückhält. Bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Natronkalk und häufigem Durcharbeiten der Masse wird dieselbe allmählich fest. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether in atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 92°. Sie ist das Chlorhydrat des Aethylesters.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₁₅ N O ₂ . HCl
HCl	19.96	20.07 pCt.

Der salzsaure γ -Amidovaleriansäureäthylester zeigt ein von den Hydrochloraten anderer Amidosäureester¹⁾ abweichendes Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man nämlich die concentrirte wässrige Lösung des Esters in der Kälte mit concentrirter Natriumnitritlösung, so tritt weder Färbung noch Trübung ein. Beim Erwärmen beginnt allerdings energische Gasentwicklung, aber in der Eiskälte kann man sogar verdünnte Säure zusetzen, ohne dass Zersetzung eintritt. Ich beabsichtige, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

5-Methylpyrrolidon:



Die mit Natriumamalgam und Eisessig behandelte, alkoholische Lösung des Lävulinsäure-Phenylhydrazons²⁾ wird nach Neutralisation mit Natron im Oelbade auf 130° erwärmt, bis nichts mehr abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird heiss abgegossen. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer von Anilin durchtränkten Krystallmasse. Dieselbe

¹⁾ Vergl. Curtius, diese Berichte XVII, 960.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2415.

wird gepulvert und durch wiederholtes Anreiben mit Aether und Absaugen vom Anilin befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft wird die Salzmasse, deren Menge auf 100 g Phenylhydrazinlävulinsäure etwa 1 kg beträgt, am besten in einer Kupferretorte vorsichtig bis 280° erhitzt und 2—3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Dabei geht Wasser und ein kleiner Theil des gebildeten Pyrrolidons, neben geringen Mengen einer betäubend riechenden Base (wohl Methylpyrrolidin) über. Der Haupttheil des Anhydrids bleibt in der Retorte zurück.

Nach dem Abkühlen der letzteren auf 120° kann man die weiche Salzmasse bequem herausnehmen. Erkalte bildet diese eine poröse Masse, welche das Pyrrolidin aufgesaugt enthält. Sie wird wieder gepulvert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Oel. Das von etwa 160° an übergegangene Destillat wird mit kohlen-saurem Kali übersättigt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Die Aetherextracte werden vereinigt und fractionirt. Dabei geht neben Wasser der basische Körper über, später destillirt reines Methylpyrrolidon, das beim Abkühlen vollkommen erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa den vierten Theil des angewandten Hydrazinderivates. Das Product ist bräunlich gefärbt, es wird daher zur Reinigung noch einmal im Vacuum destillirt. Man erhält es alsdann als dickflüssiges, ganz schwach gelb gefärbtes Oel. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es wochenlang flüssig; beim Abkühlen in einer Kältemischung dagegen erstarrt es rasch zu einer weissen Krystallmasse, welche erst bei 37° schmilzt. Wenn in das Oel bei gewöhnlicher Temperatur ein Krystall der festen Verbindung eingeworfen wird, so beginnt ebenfalls sofort die Krystallisation, die Masse erwärmt sich aber rasch auf die Schmelztemperatur, so dass das vollständige Erstarren längere Zeit in Anspruch nimmt.

Das reine Methylpyrrolidon liefert die gewöhnlichen Pyrrolreactionen nicht, auch dann nicht, wenn es vorher mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde.

Beim Kochen mit Alkalien und Barytwasser nimmt das Pyrrolidon Wasser auf und geht in γ -Amidovaleriansäure resp. ihr Salz über.

Mit Säuren bildet der Körper recht beständige Salze.

Hydrochlorat. Aus der ätherischen Lösung des Methylpyrrolidons fällt beim Einleiten von Salzsäure ein Oel, das aber bald zu farblosen Nadelchen erstarrt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmelzen bei 110° ohne Zersetzung.

Gefunden	Ber. für $C_5H_9NO \cdot HCl$
HCl 26.22	26.88 pCt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelbes, beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel, wenn eine alkoholische Lösung des Methyl-

pyrrolidons mit überschüssigem, alkoholischem Platinchlorid und dann mit Aether versetzt wird. Das Product wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Sein Platingehalt weist auf eine Verbindung von einem Molekül Chlorplatinat und zwei Molekülen freien Pyrrolidons.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_5H_{10}NO)_2 Pt Cl_6 (C_5H_9NO)_2$
Pt	24.51	24.34	24.16 pCt.

Nitrosamin des Methylpyrrolidons.

Werden 10 Theile Methylpyrrolidon in 30 Theilen Wasser gelöst, mit 20 Theilen concentrirter Salzsäure versetzt und unter tüchtiger Kühlung langsam eine concentrirte Lösung von 7.5 Theilen Natriumnitrit zugegeben, so entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, in der fortwährend schwache Gasentwicklung stattfindet. Wird dieselbe unter guter Kühlung mit Kaliumcarbonat übersättigt, so scheidet sich das Nitrosamin als gelbes Oel ab. Es wird mit Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt ein rothgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe liefert auch nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kali die Liebermann'sche Farbenreaction in ausgezeichneter Weise, aber es enthält dann weit nicht mehr den für das reine Nitrosamin berechneten Gehalt an Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9N_2O_2$
N	17.52	21.87 pCt.

Beim Versuche, das frisch dargestellte Product durch Destillation im Vacuum zu reinigen, zersetzte sich dasselbe unter heftiger Gasentwicklung, theilweiser Verkohlung und Bildung von Valerolacton, neben viel Methylpyrrolidon.

Ueberführung des Methylpyrrolidons in Valerolacton.

Die nach der oben erwähnten Vorschrift bereitete salzsaure Lösung des Nitrosomethylpyrrolidons wurde unter starker Kühlung tropfenweise mit concentrirter Natronlauge versetzt. Sobald die Flüssigkeit neutral geworden, erzeugt jeder Tropfen Alkali eine heftige Stickstoffentwicklung, daneben scheidet sich etwas rothes Harz ab. Ist die Gasentwicklung beendet, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch. Sie enthält das Natronsalz der γ -Oxyvaleriansäure. Dieses wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und viertelstündiges Kochen am Rückflusskühler in Valerolacton übergeführt, dann wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat übersättigt. Es schied sich neben Valerolacton etwas regenerirtes Methylpyrrolidon ab. Beide wurden mit Aether aufgenommen und aus der ätherischen Lösung das Methylpyrrolidon durch Einleiten trockener Salzsäure gefällt. Das Filtrat

wurde eingedampft, nochmals mit Aether aufgenommen und filtrirt, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Es ging bei etwa 205° eine wasserhelle, neutrale Flüssigkeit über, welche dieselbe Zusammensetzung und genau denselben Geruch zeigte, wie ein aus Lävulinsäure durch Reduction gewonnenes Präparat.

	Gefunden	Berechnet
C	60.05	60.00 pCt.
H	8.28	8.00 »

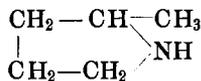
Zum Ueberfluss wurde aus dem Lacton durch Kochen mit Barytwasser und Fällen mit Kohlensäure das Baryumsalz der γ -Oxyvaleriansäure dargestellt und dieses durch Fällen mit Silbernitrat in das charakteristische Silbersalz übergeführt, welches nach Aussehen, Löslichkeit und Silbergehalt mit dem Controllpräparate vollkommen übereinstimmte.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₉ O ₃ Ag
Ag	48.21	48.00 pCt.

**356. Julius Tafel und Adolf Neugebauer:
Ueber 2-Methylpyrrolidin.**

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 11. Juli.)

Das von dem Einen von uns aus dem Anhydrid der γ -Amidovaleriansäure durch Reduction gewonnene, sauerstofffreie Imin, das 2-Methylpyrrolidin¹⁾ der Form



zeigt dieselbe Zusammensetzung C₅H₁₁N und im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften, wie eine von Brieger²⁾ in den Culturen des Tetanusbacillus gefundene Base. Die früher zu Gebote gestandene Menge der synthetischen Verbindung war nicht hinreichend, um einen genauen Vergleich der beiden Körper anzustellen.

Inzwischen hat Herr Oldach³⁾ ein zweites Methylpyrrolidin durch Reduction des Brenzweinsäurenitrils gewonnen und ist durch eingehenden Vergleich zu dem Schlusse gelangt, dass seine Base mit der Brieger'schen nicht identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 250.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3120.

³⁾ Diese Berichte XX, 1658.