

Um die Uebersicht über die von mir untersuchten Verbindungen zu erleichtern, habe ich dieselben hierunter in einer Tabelle zusammengestellt:

	(<i>v</i>) <i>o</i> -Nitro- reihe Schmp.	(<i>a</i>) <i>o</i> -Nitro- reihe Schmp.	(<i>s</i>) <i>m</i> -Nitro- reihe Schmp.	<i>p</i> -Nitro- reihe Schmp.
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{CH}O)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	102°	83°	104°	63°
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldoxim, $C_6H_3(\overset{1}{CH}:N \cdot OH)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	170°	152°	148°	93°
Phenylhydrazon von Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{CH}:N \cdot NHC_6H_5)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	134°	154°	126°	105°
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{CO_2}H)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	251°	132—133°	233° sublimirt schon bei 225°	208°

434. O. Kühling: Ueber Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. DCCXXXXVI; mitgeteilt in der Sitzung vom 22. Juli von Hrn. Tiemann.]

Im hiesigen Laboratorium ist im Laufe der letzten Jahre in einer Reihe von Untersuchungen, welche Hr. Professor Tiemann veranlasst hat, die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf die Cyanhydrine von Ketonen und Ketonensäureestern studirt worden. So wurden z. B. von F. Tiemann und L. Friedländer¹⁾ die Cyanhydrine des Acetons und des Diäthylketons und von Schiller-Wechsler²⁾ das Cyanhydrin des Acetessigesters auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Anilin geprüft.

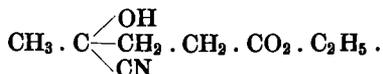
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1967.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1037.

Im Anschluss an diese Arbeiten habe ich das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters einer entsprechenden Untersuchung unterworfen. Ich bin dabei Körpern begegnet, welche sich von dem Pyrrolidin, C_4H_9N , ableiten und welche ich als Abkömmlinge des Pyrrolidons bezeichne, weil sie den Derivaten des Pyridons und Pyrazolons analog constituirt sind.

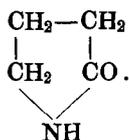
Ich habe diese Körper in folgender Weise erhalten:

Lävulinsäureester addirt Blausäure unter Bildung des Oxynitrils:

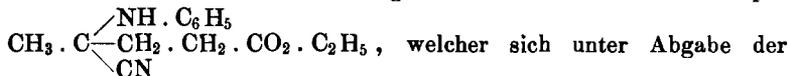


Lässt man auf letzteres Aminbasen oder freies Ammoniak einwirken, so tritt Wasser aus und die Amidogruppe bezw. eine substituirte Amidogruppe nimmt die Stelle des abgespaltenen Wasserrestes ein.

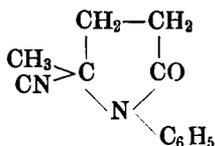
Die in erster Phase der Reaction gebildeten Körper sind jedoch für sich nicht beständig, sondern bilden durch innere Condensation unter Alkoholabspaltung eine Verbindung mit ringförmig geschlossenem Atomcomplex, einen Abkömmling des Pyrrolidons:



So entsteht durch Einwirkung von Anilin zunächst der Körper



Elemente des Alkohols sofort zu der ringförmig constituirten Verbindung



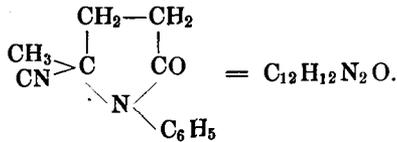
condensirt.

Ich habe die betreffenden Versuche mit Anilin und mit Ammoniak angestellt und behalte mir vor, nach gleicher Richtung auch die Einwirkung der Amine der Fettreihe zu untersuchen.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Lävulinsäure wurde mir in lebenswürdigster Weise von den Farbwerken, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt, wofür ich denselben auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

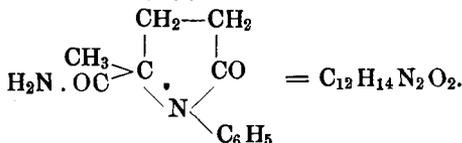
I. Einwirkung von Anilin auf das Cyanhydrin des
Lävulinsäureäthylesters.

(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril¹⁾,



Lävulinsäureäthylester wurde nach dem von Grothe, Kehrer und Tollens angegebenen Verfahren aus Lävulinsäure dargestellt und in äquivalenter Menge mit wasserfreier Blausäure in geschlossenen Flaschen längere Zeit digerirt. Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Blausäuregeruch verschwunden. Es wird alsdann die berechnete Menge Anilin hinzugefügt und von Neuem mehrere Stunden digerirt. Das Reactionsproduct stellt ein dickes Oel dar, in welchem zahlreiche Wassertropfen suspendirt sind und das noch grössere Mengen von Anilin und von Blausäure enthält. Von letzterer werden immer gewisse Antheile aus dem zunächst gebildeten Oxynitril unter obigen Bedingungen wieder abgespalten. Durch Abdampfen befreit man das Gemenge von der Blausäure, durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure die ätherische Lösung vom Anilin. Aber selbst die auf's Sorgfältigste gereinigte Substanz ist nicht zum Krystallisiren zu bringen; schon beim Stehen tritt Zersetzung ein unter Rückbildung von Blausäure. Es ist daher die oben angeführte Formel im Wesentlichen aus den Umsetzungsproducten und der analogen Constitution des später besprochenen Nitrils der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure erschlossen worden.

(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid,



Wenn man das ölige Nitril unter guter Abkühlung in concentrirte Schwefelsäure trägt, dieselbe etwa 24 Stunden einwirken lässt und so dann die mit Wasser verdünnte Lösung neutralisirt, so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem

¹⁾ Ich habe die Stellungen im Pyrrolidonkern mit den Ziffern 1 bis 5 bezeichnet, entsprechend dem Symbol:

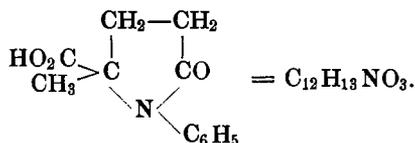


Alkohol in grossen, glasglänzenden Krystallen, aus absolutem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 127°. Er ist löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	66.09	66.30	—
H ₁₄	14	6.42	6.63	—
N ₂	28	12.84	—	12.91
O ₂	32	14.67	—	—
	218	100.00		

(1) - Phenyl - (2) - methylpyrrolidon - (2) - carbonsäure,



Das Amid lässt sich in bekannter Weise in die entsprechende Säure überführen. Da aber die Ausbeute an Amid nicht bedeutend war, so habe ich zur Darstellung der Säure einen andern Weg gewählt. Das Nitril wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung bis zur völligen Sättigung Salzsäuregas geleitet. Alsdann wurde das Gemenge durch Abdampfen vom Alkohol und so viel als möglich von der Salzsäure befreit. Der Rückstand, welcher aus Salmiak und dem salzsauren Salz des Säureesters besteht, wird mit überschüssigem wässerigem Alkalihydrat behandelt, wobei sich eine ölige Schicht abscheidet, welche durch längeres Kochen mit Alkalilauge gelöst wird. Die erhaltene Lösung wird stark angesäuert, wobei reichliche Mengen der gebildeten Phenylmethylpyrrolidoncarbonsäure auskrystallisiren. Dieselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und unter Anwendung von Thierkohle schliesslich farblos und bei langsamem Krystallisiren in dicken, harten Prismen erhalten.

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Aether nicht löslich. In Natriumcarbonat löst sie sich und scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 183°.

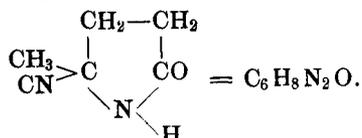
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₂	144	65.75	65.79	65.83	—
H ₁₃	13	5.95	5.99	6.11	—
N	14	6.39	—	—	6.42
O ₃	48	21.91	—	—	—
	219	100.00			

schmilzt unter Zersetzung gegen 120° und wird auch durch längeres Erhitzen auf 100° zersetzt. Hierbei entsteht ein noch nicht näher untersuchtes Isonitril, welches ich nicht isolirt habe, das aber auch bei der Oxydation des Nitrils gebildet wird und äusserst giftige Eigenschaften zeigt.

II. Einwirkung von Ammoniak auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters.

(2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril,



Ganz ähnliche Resultate ergaben die Versuche, als an Stelle von Anilin Ammoniak zur Reaction verwendet wurde.

Aequivalente Mengen von Lävulinsäureäthylester, Blausäure und alkoholischem Ammoniak wurden in geschlossenen Flaschen längere Zeit digerirt. Als die Lösung eingedampft wurde, schied sie reichliche Mengen einer schön krystallisirenden Substanz aus. Zur Reinigung wird dieselbe aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise dicke, weisse, octaëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 141° , welche sich in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether nicht lösen. Beim Erhitzen mit verdünntem Alkalihydrat spaltet die Substanz, wie auch das Nitril des phenylirten Körpers, leicht Blausäure ab, bei langem Erhitzen mit Mineralsäuren geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechende Säure über.

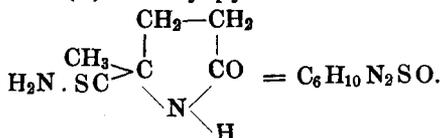
Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch		
C ₆	72	58.06	58.23	—	—	—
H ₈	8	6.45	6.66	—	—	—
N ₂	28	22.59	—	22.46	22.41	—
O	16	12.90	—	—	—	—
		124	100.00			

Es ist mir noch nicht gelungen, aus diesem Nitril die zugehörige Säure oder ihr Amid oder einen ihrer Ester im analysenreinen Zustande zu gewinnen.

Der Aethylester und das Amid der Säure zeigen einen an rohe Kartoffeln deutlich erinnernden Geruch; die freie Säure habe ich bislang nur in Gestalt eines zähflüssigen, schwach gelblich gefärbten Syrups erhalten.

Thioamid der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



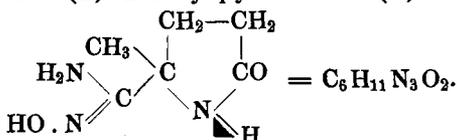
Wenn man in die mit etwas Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Nitrils Schwefelwasserstoff leitet, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, glasglänzenden Prismen erhalten wird und aus dem Thioamid der Säure besteht. Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

Der Körper ist in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich, von Aether wird er gar nicht aufgenommen. Er schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch		
C ₆	72	45.57	45.34	—	—
H ₁₀	10	6.33	6.45	—	—
N ₂	28	17.72	—	17.93	—
S	32	20.25	—	—	20.47
O	16	10.13	—	—	—
158		100.00			

Amidoxim der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



Aequivalente Mengen des Nitrils, von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda werden in wässriger Lösung vereinigt und einige Stunden im Wasserbade digerirt.

Die Lösung wird etwas eingeeengt und mit einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat versetzt. Nach ganz kurzer Zeit bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und dessen stahlblaue Nadeln unter dem Mikroskop die Form länglicher, beiderseitig abgestumpfter Blättchen zeigten. Eine Kupferbestimmung ergab einen Gehalt von 17.32 pCt. Kupfer entsprechend der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}$, welche 16.9 pCt. Kupfer verlangt.

Zur Darstellung des reinen Amidoxims wird das Kupfersalz in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach vollendeter Umsetzung wird vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die

Lösung auf ein geringes Volum eingeengt. Das Amidoxim krystallisirt aus dieser Lösung in zu Rosetten vereinigten Nadeln; es lässt sich auch aus Alkohol umkrystallisiren und wird aus diesem Lösungsmittel in Gestalt eines weissen Krystallpulvers gewonnen.

Es giebt mit Fehling'scher Lösung eine braune Färbung, mit Kupfersulfat den oben erwähnten Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₆	72	45.85	46.05	—
H ₁₁	11	7.01	7.23	—
N ₃	42	26.76	26.39	26.30
O ₂	32	20.38	—	—
	157	100.00		

In naher Beziehung zu den vorstehend angeführten Verbindungen stehen die von J. Tafel¹⁾ im letzten Hefte dieser Berichte beschriebenen Pyrrolidonderivate.

435. Oscar Jolles: Ueber α - und β -Naphtylglycin und deren Derivate.

{ [Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor längerer Zeit war es Hrn. Prof. E. Lippmann gelungen, aus dem Nitrosophenylglycin durch Reduction mit Zink und Essigsäure eine Verbindung zu isoliren, welche in ihrem Verhalten, Schmelzpunkt und Eigenschaften sich vollkommen identisch mit der von Elbers und Fischer aus der Phenylhydrazinglyoxylsäure²⁾ erhaltenen Phenylhydrazidoessigsäure erwies. Es lag nun nahe, diese Untersuchungen auch auf die Naphtylreihe auszudehnen und mit dieser Aufgabe wurde ich betraut. Wie ich aus dem letzten Hefte der Berichte ersah, hatte Hr. Bischoff in seiner interessanten Abhandlung über die Piperazine — eine Arbeit, die in ihren Zielen und Zwecken vollständig abseits von der meinigen lag — die Darstellung des α -Naphtylglycins gestreift und freut es mich zu constatiren, dass die

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1860.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 352 und diese Berichte XVII, 577.