

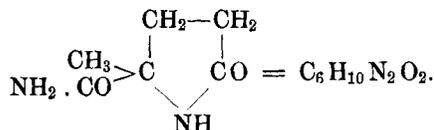
104. O. Kühling: Ueber Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons II.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 11. März.)

Im Anschluss an meine neuliche Abhandlung ¹⁾ theile ich im Folgenden die weiteren Resultate mit, welche ich bei der Einwirkung von Blausäure und Aminen auf Lävulinsäureester erhalten habe. Ich habe früher die Einwirkung von Anilin und freiem Ammoniak auf Lävulinsäureester untersucht. Hierbei wurden einerseits die Körper: Methylphenylpyrrolidoncarbonsäurenitril, -amid, -thioamid, die freie Säure und das Amidoxim derselben, andererseits das Methylpyrrolidoncarbonsäurenitril, -thioamid und -amidoxim erhalten. Bezüglich der letzteren Gruppe habe ich hier nachzutragen, dass es mir nachträglich gelungen ist, das zu der Reihe gehörige Amid zu erhalten. Ich lasse dessen Beschreibung hier folgen.

(2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid,



Man erhält diesen Körper durch Eintragen des entsprechenden, loc. cit. beschriebenen Nitrils in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure. Nach einigen Stunden wird die entstandene Lösung in kaltes Wasser eingetragen, die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockene verdampft.

Der gepulverte Rückstand wird wiederholt mit kochendem Alkohol extrahirt. Die Extractionsflüssigkeit wird zur Trockne verdampft, in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, abermals verdampft und dies Verfahren so lange wiederholt, bis jede Spur von anorganischer Substanz entfernt ist. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht. Man erhält so das Amid in rein weissen, dicken Krystallkrusten, welche aus Rosetten feiner Nadeln bestehen.

Der Körper schmilzt bei 161°.

Er löst sich in heissem absolutem Alkohol und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Erkalten wieder aus. In Wasser ist er sehr leicht, in Aether nicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2364.

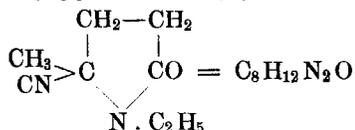
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₈	72	50.70	50.85	50.61	— pCt.
H ₁₀	10	7.04	7.31	7.20	— »
N ₂	28	19.71	—	—	19.82 »
O ₂	32	22.55	—	—	— »
	142	100.00			

Die diesem Amid entsprechende Säure habe ich, wie ich bereits früher bemerkte, weder für sich noch in ihren Salzen in analysenreinem Zustande erhalten können. Die Lösungen trockneten bei allen Krystallisationsversuchen zu zähen Syrupen oder gelatinösen Massen ein, welche keine Kriterien der Reinheit boten, und auf deren Analyse ich in Folge dessen verzichtet habe.

III. Einwirkung von Aethylamin auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters.

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril,



Zur Vervollständigung der Untersuchung habe ich das Aethylamin als Vertreter der Amine der Fettreihe auf das Cyanhydrin einwirken lassen, um zu entscheiden, welchen Einfluss die Anhäufung von Kohlenstoffatomen im Molekül auf Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der betreffenden Körper ausübt.

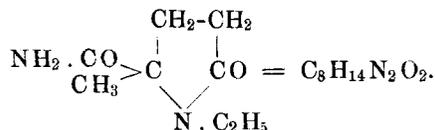
Ich werde zunächst die Resultate der Untersuchung schildern und zum Schluss auf die beobachteten Verschiedenheiten zurückkommen.

Das Nitril dieser Reihe wurde nach der bereits früher angewendeten Methode darzustellen versucht durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Lävulinsäureester, wasserfreier Blausäure und von Aethylamin in absolut alkoholischer Lösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der überschüssigen Blausäure hinterließ ein schwach gelblich gefärbter Syrup, der die bekannte Nitrilreaction zeigte¹⁾. Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Durch wiederholtes Lösen, Kochen mit Thierkohle u. s. w. trat keine Veränderung im Aussehen des Körpers ein. Auch beim Stehen im luftverdünnten Raum war keine Krystallisation zu bemerken. Destillationsversuche führten zur völligen Zersetzung des

¹⁾ Abspaltung von Blausäure beim Erhitzen mit Alkalien.

im übrigen beständigen Körpers. Da es demnach nicht möglich war, den Körper krystallinisch zu erhalten, so habe ich von der Analyse Abstand genommen.

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

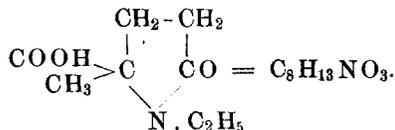


Löst man das oben beschriebene syrupöse Nitril wie vorher in abgekühlter concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt es sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers in das Amid. Nach Analogie der früheren Darstellungen wurde nach mehrstündiger Einwirkung die Lösung in kaltes Wasser gegossen, die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der pulverisirte Rückstand wird wie beim Amid der Ammoniakreihe mit heissem absolutem Alkohol und mit Thierkohle wiederholt behandelt und der gesuchte Körper nach mehrfachem Umkrystallisiren in feinen, weissen Nadeln erhalten. Aus verdünnteren Lösungen scheidet er sich in grösseren, prismatischen Individuen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°. In Aether ist die Substanz unlöslich, in Alkohol und Wasser löst sie sich etwas schwerer als das entsprechende Product der Ammoniakreihe.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C ₈	96	56.47	56.61	—	—	pCt.
H ₁₄	14	8.24	8.46	—	—	»
N ₂	28	16.47	—	16.72	16.75	»
O ₂	32	18.82	—	—	—	»
	170	100.00				

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



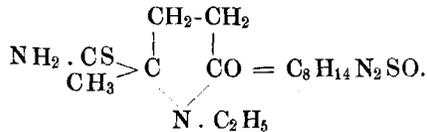
Bei der Darstellung dieser Säure bereitete die Leichtlöslichkeit der nicht völlig gereinigten Substanz in fast allen Lösungsmitteln beträchtliche Schwierigkeiten. Ich habe deshalb von der früher angewandten Methode, die Säure direct aus dem Nitril zu gewinnen, Abstand genommen und dieselbe stets aus dem sorgfältig gereinigten Amid dargestellt. Letzteres wurde in wässriger Lösung mit

Kalilauge gekocht (wobei ein grösserer Ueberschuss von Kali zweckmässig vermieden wird), bis die Entwicklung von freiem Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden konnte, und die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen eingedampft. Hierauf säuert man unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses mit concentrirter Salzsäure an, setzt das Eindampfen fort und extrahirt die möglichst eingeeengte Lösung mit warmem absolutem Alkohol, filtrirt, dampft das Filtrat ein, extrahirt abermals und setzt dies Verfahren fort, bis im Filtrate keine Spuren von anorganischer Substanz mehr nachweisbar sind. Hierauf wird die durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbte Lösung auf ein geringes Volumen eingeeengt und längere Zeit niederer Temperatur ausgesetzt. Es scheiden sich dann allmählich Krystalle ab, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Benzol umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge erhält man bei längerer Einwirkung der Kälte noch weitere Mengen des Körpers. Aus nicht zu verdünnten Benzollösungen scheidet sich die Säure beim Erkalten in schönen, glashellen Rosetten ab, die aus kurzen Nadeln bestehen. Bei sehr langsamer Krystallisation aus wenig concentrirten Lösungen erhält man sie bisweilen in langen, dendritisch verzweigten Krystallen. Sie schmilzt bei 123°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether, ist in heissem Benzol löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung grösstentheils wieder aus. Die Salze der Säure sind, soweit sie untersucht wurden, nicht krystallisationsfähig gefunden worden; die Lösungen trockneten beim Eindampfen wie beim Stehen im luftverdünnten Raum zu lackartigen festen Massen ein.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
C ₈	96	56.14	55.86	55.89	— pCt.
H ₁₃	13	7.60	7.87	7.82	— »
N	14	8.19	—	—	8.42 »
O ₃	48	28.07	—	—	— »
	171	100.00			

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurethioamid,



Leitet man in die alkoholische Lösung des Nitrils unter Zusatz von etwas Ammoniak längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich bei genügender Concentration ein krystallinischer, schwach gelb-

lich gefärbter Niederschlag aus. Letzterer wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft.

Die aus dieser Lösung abgeschiedenen Krystalle werden mit den zuerst gewonnenen vereinigt, in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren scheidet sich das Thioamid aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in weissen, glänzenden, kurzen Prismen ab, die in heissem Wasser und erwärmtem Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich sind. Sie schmelzen unter Bräunung und Zersetzung gegen 176°.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch			
C ₉	96	51.61	—	51.15	51.36	—	pCt.
H ₁₄	14	7.53	—	7.79	7.66	—	»
N ₂	28	15.06	14.98	—	—	—	»
S	32	17.20	—	—	—	17.65	»
O	16	8.60	—	—	—	—	»
	186	100.00					

Amidoxim der (1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-
(2)-carbonsäure.

Das Amidoxim dieser Reihe lässt sich aus dem entsprechenden Nitril nicht in reinem Zustande erhalten. Die mangelnde Krystallisationsfähigkeit desselben erschwert die Anwendung äquivalenter Mengen, und man erhält deshalb als Reactionsproduct stets eine syrupöse, schwach gelblich gefärbte Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Rein erhält man den gesuchten Körper aus dem oben beschriebenen Thioamid. Aequivalente Mengen von dieser Substanz, salzsaurem Hydroxylamin und Soda werden in wässriger Lösung vereinigt und so lange am Rückflusskühler in mässigem Sieden gehalten, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. (In Folge einer stets auftretenden Nebenreaction entsteht hierbei freier Schwefel und Ammoniak.) Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Durch wiederholtes Verdampfen und Aufnehmen in Alkohol und schliessliches Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Amidoxim in feinen Nadeln oder Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Der Körper schmilzt unter Bräunung und Zersetzung gegen 160° und wird auch durch längeres Erhitzen auf 100° theilweise zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung nach einiger Zeit einen grüngrauen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	C ₈	96	51.89	51.52	—
H ₁₅	15	8.11	8.18	—	— »
N ₃	42	22.71	—	22.32	22.28 »
O ₂	32	17.29	—	—	— »
	185	100.00			

Zum Schluss möchte ich noch kurz auf die Verschiedenheit der Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der Körper der einzelnen Reihen hinweisen.

Von den Nitrilen ist das phenylirte ein wenig beständiger, nicht krystallisationsfähiger Körper, der sich bereits beim Stehen in kurzer Zeit zersetzt; das der Aethylreihe ist beständig ohne zu krystallisiren, während das nicht am Stickstoffatom des Kerns substituirte Nitril ein sehr schön krystallisirender, wohl charakterisirter Körper ist.

Von den Amidn, die sämmtlich gut krystallisiren, zeichnet sich das phenylirte durch grössere Schwerlöslichkeit aus, es scheidet sich bereits beim Neutralisiren der verdünnten Schwefelsäurelösung in fester Form ab; die der beiden anderen Reihen sind leichter löslich, doch steht auch hier das der äthylirten zwischen den beiden anderen.

Bei den Säuren treten diese Unterschiede am stärksten hervor. Die phenylirte ist schwer löslich, gut krystallisirt und sehr leicht in festem Zustande zu erhalten. Sie bildet krystallinische Salze. Die äthylirte ist zwar noch selbst krystallisationsfähig, ist aber, besonders in nicht ganz reinem Zustande, sehr leicht löslich und bildet, wie es scheint, keine krystallinischen Salze mehr. Die Säure der Ammoniakreihe endlich habe ich weder für sich noch in ihren Salzen in krystallinischem Zustande erhalten können. Sie erwies sich in allen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich.

Die Thioamide und Amidoxime der verschiedenen Gruppen endlich bieten keine bemerkenswerthen Unterschiede.