

oben beschriebenen Verfahren mit Wasser durchspült und die zuerst durchfiltrirte Flüssigkeit zum Verdünnen der Hauptmenge der Reactionsflüssigkeit verwendet.

Die weitere Verarbeitung ist je nach Art des Productes verschieden. Meist wird man zunächst die Schwefelsäure ganz oder theilweise durch Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat ausfällen.

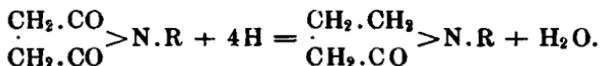
Bei der Ausbildung der in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren haben mich mehrere jüngere Fachgenossen, insbesondere aber (die HHrn. Dr. Albert Veit und Dr. Otto Schwab mit dankenswerthem Eifer unterstützt.

### 352. Julius Tafel und Max Stern: Reduction von Succinimiden zu Pyrrolidonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juli)

Im vorigen Jahr hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Thomas B. Baillie mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass sich das Succinanil in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Phenylpyrrolidon reduciren lasse. Schon damals wurden Versuche gemacht, das Verfahren auch auf das Succinimid auszudehnen; sie sind aber mit so geringem Erfolg verlaufen, dass sie zunächst abgebrochen wurden. Die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderte Ausbildung des Verfahrens hat die Wiederaufnahme jener Versuche aussichtsvoller erscheinen lassen, und in der That lässt sich nicht nur das Succinimid, sondern auch das Isopropylsuccinimid recht glatt elektrolytisch zu dem entsprechenden Pyrrolidon reduciren, wenn man mit Bleielektroden unter Einhaltung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Vorsichtsmaassregeln operirt. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Nur in ganz untergeordneter Menge entstehen dabei die Pyrrolidine, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Pyrrolidone weiter glatt zu den Pyrrolidinen zu reduciren. Dieser Misserfolg ist um so auffallender, als dem Uebergang von Strychnin in Strychnidin, bei welchem die Brauchbarkeit der elektrolytischen Reductionsmethode zu solchen Zwecken aufgefunden worden ist<sup>2)</sup>, der von Pyrrolidon in Pyrrolidin entsprechen würde. Der Befund steht aber im Einklang mit den negativen Resultaten der schon von Baillie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 74.

<sup>2)</sup> Tafel, Ann. d. Chem. 301, 289.

ausgeführten Versuche, das Methylpyrrolidon elektrolitisch zu reduciren, und ferner mit unserer Beobachtung, dass sich das 1-Acetylpyrrolidon zwar zu Aethylpyrrolidon, nicht aber weiter zum Aethylpyrrolidin reduciren lässt.

Ein Versuch, das Aethylpyrrolidon direct durch Reduction von Acetylsuccinimid<sup>1)</sup> zu gewinnen, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit des Letzteren durch Schwefelsäure. Wir erhielten als Reductionsproduct ausschliesslich Pyrrolidon.

Da die Succinimide auf sehr bequeme Weise in beliebiger Menge hergestellt werden können, so sind nun auch die bisher schwer zugänglichen Pyrrolidone leicht bereitbar geworden, und wir haben speciell das als eines der einfachsten ringförmigen Säureamide besonders interessante Pyrrolidon selbst einer etwas eingehenderen Untersuchung bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften unterworfen, als dies bisher möglich gewesen ist. Im Allgemeinen können wir die von S. Gabriel<sup>2)</sup> gemachte Beschreibung des Körpers bestätigen. Die unwesentlichen Abweichungen sind durch die verhältnissmässig geringen Mengen, welche Gabriel zur Verfügung standen, ohne Weiteres zu erklären. Bezüglich der Eigenschaften der am Stickstoff fettsubstituirten Pyrrolidone (Aethyl- und Isopropyl-Pyrrolidon) ist als auffallend hervorzuheben ihre grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, durch welche sie sich von den nicht substituirten (Pyrrolidon und 2-Methylpyrrolidon) scharf unterscheiden.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir noch das *p*-Tolylsuccinimid der elektrolitischen Reduction unterworfen, speciell mit der Absicht, zu untersuchen, inwieweit seine Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure — es löst sich erst in .95-procentiger Säure — ein Hinderniss für die Anwendung des Verfahrens bilde. Es hat sich gezeigt, dass unter solchen Umständen bei einigermaassen kräftigem Strom die Schwefelsäure selbst, unter Schwefelabscheidung, reducirt wird, dass aber trotzdem die Reduction des Imids, wenn auch nicht besonders glatt, durchgeführt werden kann.

#### Pyrrolidon aus Succinimid.

Succinimid. — Bernsteinsäure wird in einer Porcellanschale mit so viel 25-procentigem Ammoniak übergossen, dass sie vollständig in Lösung geht. Dann wird in einer gut ziehenden Abzugskapelle über freier Flamme unter stetigem Umrühren so lange er-

<sup>1)</sup> Das Acetylsuccinimid kann leicht durch mehrstündiges Kochen von Succinimid mit Essigsäureanhydrid und fractionirte Destillation im Vacuum erhalten werden. Es siedet unter einem Druck von 9.5 mm Quecksilber bei 167° und erstarrt beim Abkühlen oder längeren Stehen krystallinisch.

$C_6H_7NO_3$ . Ber. N 9.93. Gef. N 9.68.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3338.

hitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 200° zeigt. Nach dem Erkalten entsteht dann eine harte, sich leicht von der Schale ablösende Krystallmasse, welche schon Succinimid enthält und bei einmaligem Destilliren vollständig in dieses übergeht, ohne dass grössere Mengen Wasser mit überdestilliren. Durch nochmalige Destillation wurde ein vollkommen reines Product erhalten; seine Menge betrug etwa 65 pCt. der angewandten Bernsteinsäure.

Eine Lösung von Succinimid in 50-procentiger Schwefelsäure ergab bei der Reduction in geschlossenen Apparaten <sup>1)</sup> an präparirten Bleikathoden folgende Resultate:

1) Anfangsconcentration 100 g im Liter, Stromconcentration 120 Ampère, Kathode 10 qdm pro Liter Kathodenflüssigkeit, Versuchstemperatur 24—26°: anfängliche Stromausbeute 80—85 pCt., Reaktionsdauer etwas über 3 Stunden, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 4170 ccm, während sich für die Bildung von Pyrrolidon 4500 ccm berechnen.

2) Anfangsconcentration 300, Temperatur 26—31°, im Uebrigen wie oben: anfängliche Stromausbeute etwa 80 pCt., Dauer 5—6 Stunden, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 3850 ccm.

Bei einem weiteren Versuche haben wir, nachdem die Reduction des Succinimids unter den bei 1) genannten Versuchsbedingungen einige Zeit im Gang gewesen war, der Kathodenflüssigkeit (20 ccm) 0.1 ccm Platinchloridlösung, enthaltend 0.2 mg Platin zugesetzt; nach wenigen Minuten war die Reducionswirkung vollkommen verschwunden, sodass also die Reduction des Succinimids von ähnlicher Empfindlichkeit zu sein scheint, wie die des Caffeins.

Diese Empfindlichkeit hat sich bei der Verarbeitung einer grösseren Menge Succinimid, zu dessen Darstellung und erstmaliger Destillation Kupfergefässe gedient hatten, in unangenehmster Weise bemerkbar gemacht, indem trotz nochmaliger Destillation des Materials aus Glasgefässen die Reduction ausserordentlich schlecht verlief und bei der Verarbeitung grosse Mengen unveränderten Succinimids wiedergewonnen wurden.

Darstellung von Pyrrolidon. — 135 g Succinimid, mit 50-procentiger Schwefelsäure zu 450 ccm gelöst, wurden in einer becherförmigen Kathode <sup>2)</sup> von 103 mm Durchmesser und 175 mm Höhe unter Verwendung einer Thonzelle von 80 mm äusserem Durchmesser und unter Kühlung sowohl der Kathode als der Anode mit Wasserleitungswasser mit einer Stromstärke von 54 Ampère (Stromconcentration 120 Ampère, Verhältniss von Kathodenfläche zu Kathoden-

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung unter »Verfahren im offenen Apparat«.

raum etwa 1 : 1) 7 Stunden lang reducirt. Dann wurde die Kathodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hauptsache mit kohlensaurem Baryum, später mit Barythydratlösung ausgefällt, und die von Schwefelsäure und von Baryt freie Lösung, welche gegen Lakmus schwach sauer reagirte, im Vacuum abdestillirt. Dabei geht nur eine verhältnissmässig geringe Menge Pyrrolidon mit den Wasserdämpfen über; durch Zugabe von Barythydrat zu dem Destillat und längeres Kochen wurde das erstere in  $\gamma$ -Aminobuttersäure übergeführt, und diese nach dem unten beschriebenen Verfahren isolirt. Ausbeute 2.7 g.

Die Hauptmenge des Pyrrolidons bleibt als ein schwach gelb gefärbtes Oel im Destillationskolben zurück und wird durch mehrmalige Destillation gereinigt. Da sich das anfangs farblose Destillat in heissem Zustande an der Luft stets etwas bräunlich färbt, haben wir zuletzt eine Destillation im Wasserstoffstrom vorgenommen und so ein vollkommen farbloses Product erhalten. Die Ausbeute betrug gerade die Hälfte des angewandten Succinimids, also rund etwa 60 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

0.2745 g Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 751 mm). — 0.4096 g Sbst.: 0.8454 g CO<sub>2</sub>, 0.3049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 56.47, H 8.24, N 16.47.

Gef. » 56.29, » 8.27, » 16.40.

Ausserdem sind ziemlich reichliche Mengen höher und nicht unzersetzt siedender Substanzen entstanden, welche bei der ersten Fractionirung als dunkelbraunes, blasiges Oel zurückblieben und nicht weiter untersucht wurden.

Eigenschaften des Pyrrolidons. Das Pyrrolidon wird bei der Destillation als ein in reinem Zustande vollkommen farbloses Oel gewonnen, welches beim Stehen in Zimmertemperatur oft erst nach langer Zeit erstarrt. Beim Einbringen eines Krystalles oder beim Abkühlen in Eis dagegen tritt rasch Erstarren zu einer faserigen Krystallmasse ein, welche bei 24.65° wieder schmilzt. (Gabriel 25—28°). Den Siedepunkt fanden wir unter 742 mm Druck bei 250.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; Gabriel 245°), das specifische Gewicht fand sich bei 20° zu 1.120, bei 25°: 1.116, bei 30°: 1.110, bei 40°: 1.097, jedesmal bezogen auf Wasser von 4°. Das wasserfreie Pyrrolidon ist in Chloroform, Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwer dagegen in warmem Petroläther; aus dem Letzteren krystallisirt es beim Erkalten in eisblumenähnlichen Krystallgebilden. Dagegen wird es durch Petroläther auch aus concentrirten Lösungen in Benzol etc. nur ölig abgeschieden. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch kohlensaures Alkali ebenfalls ölig gefällt. Mit Wasserdampf ist sie nur verhältnissmässig schwer flüchtig.

Wie schon Gabriel angiebt, zieht das Pyrrolidon an feuchter Luft Wasser an und liefert ein Hydrat der Zusammensetzung  $C_4H_7NO$ ,  $H_2O$ . Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung bei  $29.3-30.6^\circ$ , den Erstarrungspunkt zwischen  $29.7^0$  und  $29.9^0$  (Gabriel 35<sup>o</sup>).

Reactionen des Pyrrolidons. Die wässrige Lösung des Pyrrolidons reagirt auf Lakmus neutral; sie wird von Kaliumpermanganat auch auf Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, erst beim Kochen tritt Entfärbung ein. Die 10-procentige Lösung liefert mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Mercuronitrat, Silbernitrat, Quecksilberkaliumjodid und Pikrinsäure keine Niederschläge<sup>1</sup>). Wismuthkaliumjodid erzeugt einen ziegelrothen, flockigen, bald zinnoberroth und krystallinisch werdenden Niederschlag, Nessler's Reagens im Ueberschuss einen flockigen, amorphen, beim Erwärmen leicht löslichen Niederschlag, Jodjodwasserstoff dunkle, krystallinische Fällungen; Phosphormolybdänsäure liefert einen zunächst geringfügigen, schwach gelben, flockigen Niederschlag, dessen Menge sich auf Zusatz von Salpetersäure beträchtlich vermehrt; er ist nicht deutlich krystallinisch, in heissem Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich und tritt noch in einer 1-procentigen Pyrrolidonlösung deutlich auf. Weitaus charakteristischer ist das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure. Die letztere erzeugt in der 10-procentigen Lösung direct keinen Niederschlag; auf Zusatz von Salpetersäure aber entsteht sofort eine weisse Fällung. Der Niederschlag ist, aus verdünnter Lösung in der Kälte gefällt, zunächst anscheinend amorph, wird aber beim Erwärmen rasch krystallinisch und lässt sich in hübschen Nadeln erhalten, wenn die heisse Lösung des Pyrrolidons mit Phosphorwolframsäure versetzt und dann Salpetersäure zugesetzt wird. Der Niederschlag löst sich in heissem Wasser schwer auf, und beim Abkühlen krystallisiren wiederum Nadeln. Leicht löslich ist er in Ammoniak. Der gleiche Niederschlag entsteht noch in einer 0.2-procentigen Lösung des Pyrrolidons bei einigem Stehen. Die krystallisirte Phosphorwolframsäureverbindung verlor nach dem Trocknen zwischen Papier bei  $100^\circ$  etwa  $\frac{1}{2}$  pCt Wasser und zeigte dann einen Stickstoffgehalt von 2.5 pCt., was einem Pyrrolidongehalt von 15.5 pCt. entspricht. Die Verbindung schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Quecksilberpyrrolidon. Eine concentrirte wässrige Lösung des Pyrrolidons löst gelbes Quecksilberoxyd in reichlicher Menge auf; beim Abdampfen der gesättigten Lösung krystallisiren farblose Nadeln von der Zusammensetzung  $(C_4H_5NO)_2Hg$ ,  $H_2O$ , welche im Vacuum

<sup>1</sup>) Gabriel erhielt aus der concentrirten Lösung gut krystallisirende Platin- und Gold-Doppelsalze.

über Schwefelsäure ihr Wasser sehr langsam, rascher aber bei 100° abgeben.

0.4693 g Subst.: 0.0229 g Verlust.

$C_8H_{12}N_2O_2Hg, H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.66. Gef.  $H_2O$  4.88.

0.4464 g (bei 100° getrocknete) Subst.: 0.2822 g  $HgS$ .

$C_8H_{12}N_2O_2Hg$ . Ber.  $Hg$  54.35. Gef.  $Hg$  54.50.

Die Quecksilberverbindung bräunt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von 180° ab und schmilzt unter Zersetzung gegen 218°. Sie löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht auf und braucht zur Lösung etwa 1.25 Theile kochenden Alkohol und 2 Theile warmes Chloroform. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten feine, steife Nadelchen. Aus verdünnteren alkoholischen, methylalkoholischen oder chloroformischen Lösungen kann die Substanz durch Aether oder Essigester krystallisirt erhalten werden. In Letzterem, sowie in Aceton ist das Quecksilbersalz auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, noch schwerer löst es sich in Benzol, fast nicht in Schwefelkohlenstoff.

Die wässrige Lösung des Quecksilberpyrrolidons liefert mit Natronlauge keine Fällung, mit Jodkaliumlösung erst nach einigem Umschütteln rothes, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliches Quecksilberjodid.

Brompyrrolidon. Wenn man das Pyrrolidon unter Eiskühlung tropfenweise mit der doppelten Menge Brom versetzt, so entsteht zuerst eine roth gefärbte Krystallmasse, welche sich zum Theil wieder verflüssigt. Wird dann ebenfalls unter Kühlung, tropfenweise und unter Umschütteln 20-procentige Kalilauge zugefügt, so geht die Krystallmasse völlig in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich allmählich heller. Wenn die Lösung fast entfärbt ist, beginnt plötzlich die Abscheidung gelber Krystalle. Sie wurden nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

0.1690 g Subst.: 12.2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_4H_6NOBr$ . Ber. N 8.54. Gef. N 8.23.

Zur Brombestimmung wurde die Substanz aus warmem Benzol umkrystallisirt.

0.2429 g Subst.: 0.2775 g  $AgBr$ .

$C_4H_6NOBr$ . Ber. Br. 48.78. Gef. Br. 48.62.

Das Brompyrrolidon schmilzt bei 95°. Die geschmolzene Flüssigkeit bleibt nur wenige Augenblicke klar und zersetzt sich dann unter Verpuffung, wobei schwacher Bromgeruch auftritt. Die Substanz löst sich beim Erwärmen mit Wasser leicht auf und krystallisirt beim Erkalten zum Theil wieder aus. Bei längerem Kochen zersetzt sie sich jedoch. Chloroform und Alkohol nehmen schon in der Kälte leicht auf, Aether dagegen schwer. Von warmem Benzol sind etwa 7 Theile

zur Lösung nöthig, beim Erkalten krystallisiren farblose, eigenthümlich reihenförmig angeordnete, fast rechtwinklige Platten. Dieselben färben sich am Licht rasch gelb, wobei Geruch nach Brom auftritt, und lassen sich auch im Dunkeln nur wenige Tage unverändert aufbewahren. Das Brompyrrolidon zeigt sich sehr reactionsfähig, beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromdämpfen und Geruch nach unterbromiger Säure. Wird es mit Natronlauge erwärmt, so geht es unter starker Gasentwicklung in Lösung, und beim Kochen destillirt eine alkoholisch reagirende Flüssigkeit; beim Uebergiessen mit concentrirter alkoholischer Natronlösung reagirt der Bromkörper mit explosionsmässiger Heftigkeit; Natriumnitritlösung lässt ihn in der Kälte unverändert, beim Erwärmen findet heftiges Aufbrausen und Lösung zu einer gelben Flüssigkeit statt. Anilin löst grosse Mengen des Körpers unter heftiger Erwärmung auf, ohne dass Gasentwicklung eintritt.

Nach diesem Verhalten kann es kaum zweifelhaft sein, dass das Brompyrrolidon dem Acetbromamid von A. W. Hofmann entspricht.

Acetylpyrrolidon. Pyrrolidon wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Anhydrid, sowie die entstandene Essigsäure im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Oel unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Es geht nahezu vollständig zwischen  $229^{\circ}$  und  $233^{\circ}$  über, der grösste Theil siedet unter einem Druck von 737 mm bei  $231^{\circ}$  (Faden ganz im Dampf).

0.2366 g Sbst.: 22.9 ccm N ( $19^{\circ}$ , 735 mm).

$C_6H_9NO_2$ . Ber. N 11.02. Gef. N 10.76.

Das Oel erstarrt auch in einem Kältegemisch von  $-19^{\circ}$  nicht krystallinisch. Ueber die Reduction des Körpers siehe unten.

#### $\gamma$ -Aminobuttersäure aus Pyrrolidon.

Das Pyrrolidon nimmt sowohl beim Kochen mit Alkalien als mit concentrirter Salzsäure Wasser auf und geht unter Aufspaltung des Ringes in die  $\gamma$ -Aminobuttersäure über. Bei Anwendung von Salzsäure hinterlässt die längere Zeit gekochte Lösung beim Abdampfen ein gelbes Oel, welches zum grössten Theil aus salzsaurer Aminosäure besteht und aus welchem durch Entfernen der Salzsäure mit Silberoxyd, Ausfällen des Silbers aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen die freie Säure gewonnen werden kann. Glatte aber verläuft die Aufspaltung des Pyrrolidonrings beim Kochen mit Baryhydrat, wie das der Eine von uns früher für das 2-Methylpyrrolidon<sup>1)</sup> gefunden hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1861.

Man kocht das Pyrrolidon mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge krystallisirten Barythydrats und der 10 fachen Menge Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung wird dann zunächst mit Kohlensäure behandelt und vortheilhaft der geringfügige Rest des Baryums durch Schwefelsäure ausgefällt. Beim Eindampfen der von Baryt und Schwefelsäure freien Lösung bleibt dann direct sehr reine Aminosäure in einer der theoretisch möglichen sehr nahe kommenden Ausbeute zurück. Sie schmolz unter Zersetzung bei  $186^{\circ}$ , während Gabriel an seiner Säure  $184^{\circ}$  fand. Wenn die rohe Säure in der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit der 25-fachen Menge absoluten Alkohols versetzt wird, so tritt eine geringfügige Trübung ein. Wird diese abfiltrirt und dann nochmals dieselbe Menge Alkohol zugegeben, so scheidet sich die Hauptmenge der Säure bei längerem Stehen in centimeterlangen Nadeln ab, die den Schmelz- und Zersetzungs-Punkt  $202^{\circ}$  zeigen. In Wasser ist die Aminosäure sehr leicht löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen unlöslich. Von den üblichen Alkaloidreagentien erzeugt nur Wismuthkaliumjodid in der verdünnten (5-procentigen) Lösung der Säure, bei Vermeidung von überschüssigem Reagens, einen ziegelrothen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag, welcher sich auch beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht auflöst. In einer concentrirten Lösung wird auch durch Goldchlorid bei längerem Stehen ein flockiger, hellgelber Niederschlag gefällt, der aber ebenfalls nicht deutlich krystallinisch ist und beim Erwärmen zusammenschmilzt<sup>1)</sup>. Besser als diese Reaction eignet sich zur Erkennung der Aminosäure ihre Ueberführung in Pyrrolidon durch Schmelzen resp. Destilliren und die Nachweisung des Letzteren durch die charakteristische Phosphorwolframsäureverbindung (s. o.). Ausserdem kann die Säure durch Ueberführung in das charakteristisch krystallisirende Hydrochlorat und das ebenfalls gut krystallisirende Silbersalz identificirt werden.

Das Hydrochlorat ist schon von Schotten analysirt worden. Es krystallisirt, wenn man die Säure in der auf ein Molekül berechneten Menge 10-procentiger alkoholischer Salzsäure durch Erwärmen löst, beim Erkalten in dünnen, genau rechtwinkligen, viereckigen Blättchen aus, welche stark doppelbrechend sind und unter dem Polarisationsmikroskop prächtige Farben zeigen. Die Auslöschungsrichtungen sind parallel den Kantenpaaren<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Dass die Säure ein leicht lösliches Platindoppelsalz bildet, ist schon von Gabriel hervorgehoben worden.

<sup>2)</sup> Schotten (diese Berichte 16, 644) fand das Chlorhydrat hygroskopisch; wir können das nicht bestätigen, denn eine trockene Probe nahm bei 18-stündigem Stehen an der Luft nicht an Gewicht zu.

Silbersalz der  $\gamma$ -Aminobuttersäure. Die heisse concentrirte wässrige Lösung der Säure löst feuchtes Silberoxyd auf. Wird die mit Silberoxyd gesättigte Lösung filtrirt, und zum Filtrat so lange heisser Alkohol zugegeben, bis eben bleibende Trübung entsteht, so scheiden sich beim Erkalten eisblumenähnliche Krystalle ab. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0.6736 g Sbst.: 0.3455 g Ag.

$C_4H_9NO_2Ag$ . Ber. Ag 51.43. Gef. Ag 51.29.

Das frisch dargestellte Salz ist in warmem Wasser ohne Zersetzung löslich, aber nach mehrtägigem Aufbewahren (selbst im Dunkeln) liefert es beim Erwärmen mit Wasser eine dunkelbraune Abscheidung. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Salzsaurer  $\gamma$ -Aminobuttersäureäthylester. — Derselbe wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und hinterblieb beim Abdampfen der alkoholischen Salzsäurelösung als gelbes Oel, das beim Stehen über Natronkalk bald zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrte und durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether farblos erhalten wurde.

0.4669 g Sbst.: 0.3990 g AgCl. — 0.1538 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_8H_{14}NO_2Cl$ . Ber. Cl 21.19, N 8.36.

Gef. » 21.20, » 8.29.

Trotzdem somit der Körper genau die erwartete Zusammensetzung zeigte, liess sich ein scharfer Schmelzpunkt desselben auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht bestimmen. Er schmolz vielmehr zwischen 65° und 72°.

Wird der salzsaure Aminobuttersäureester in concentrirter wässriger Lösung bei 0° mit Natriumnitritlösung versetzt, so tritt alsbald schwache Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit erwärmt sich allmählich recht stark, während die Gasentwicklung stürmisch wird. Dabei scheidet sich ein esterartig riechendes, anfangs farbloses, später gelbes Oel ab, welches keinen constanten Siedepunkt zeigte.

#### Isopropylpyrrolidon aus Isopropylsuccinimid.

Isopropylsuccinimid. Der Versuch, das Isopropylsuccinimid analog dem Succinimid durch Destillation von bernsteinsäurem Isopropylamin zu gewinnen, ergab nur geringe Ausbeute, während ein grosser Theil der Substanz in Bernsteinsäureanhydrid überging. Weit besser führte Erbitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zum Ziel. Bei der Darstellung des Salzes aus Bernsteinsäure und reinem, wasserfreiem Isopropylamin<sup>1)</sup> machten wir die auffallende Beobachtung, dass sich beide

<sup>1)</sup> Die Base war durch Reduction von Acetonphenylhydrazon nach dem von dem Einen von uns früher angegebenen Verfahren (diese Berichte 22, 1855; 27, 2307 Anm.) dargestellt.

Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur äusserst langsam zum Salz verbinden; man kann fein gepulverte Bernsteinsäure ohne Gefahr mit wasserfreiem Isopropylamin übergiessen, und erst bei Zusatz von Wasser erfolgt unter starker Erwärmung Salzbildung. Wir haben daher die gepulverte Bernsteinsäure im Einschmelzrohr mit Isopropylamin zu gleichen Molekülen übergossen und nach dem Zuschmelzen des Rohres 6 Stunden lang zunächst auf 100° erhitzt. Darnach bildete der Rohrinhalt eine gleichmässige, krystallinische Masse, indem nun offenbar Salzbildung eingetreten war. Das Rohr wurde jetzt ohne Weiteres 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Inhalt flüssig, aber deutlich in zwei Schichten geschieden, von denen die obere, weitaus beträchtlichere, beim Umschütteln krystallinisch erstarrt, während die untere, geringfügige, flüssig bleibt. Die erstere ist fast reines Isopropylsuccinimid, während die letztere aus einer gesättigten Lösung dieses Productes in dem bei der Reaction gebildeten Wasser besteht. Der gesammte Inhalt eines solchen Rohres wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, filtrirt und destillirt. Unter dem Drucke von 743 mm destillirte bei 225° ein farbloses Oel, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrte.

0.2015 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 741 mm).

$C_7H_{11}NO_2$ . Ber. N 9.98. Gef. N 9.91.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das Isopropylsuccinimid schmilzt bei 60°; es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und wird aus dem Destillat durch kohlensaures Kalium abgeschieden. In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, beträchtlich schwerer in warmem Petroläther, aus dem beim Erkalten eisblumenähnliche Krystallmassen erscheinen.

Reduction des Isopropylsuccinimids. Die Reduction des Isopropylsuccinimids war bei Verwendung einer Lösung in 50-procentiger Schwefelsäure von der Concentration 200, einer Stromconcentration von 120 Ampère, 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter und einer Temperatur von 22—28° in 3½ Stunden vollendet und verbrauchte statt der für die Bildung von Isopropylpyrrolidon berechneten 3170 ccm 3050 ccm Wasserstoff. Bei einer Anfangsconcentration von 300 g im Liter und im Uebrigen gleichen Bedingungen war die Reaction in 5 Stunden beendet. Die Verarbeitung der Kathodenflüssigkeit nach dem beim Succinimid angegebenen Verfahren war hier nicht zugänglich wegen der Leichtflüchtigkeit des Products mit Wasserdämpfen. Die Lösung wurde daher nur wenig verdünnt, und direct zwölf Mal mit wenig Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet; sie hinterliess beim Abdestilliren des Chloroforms eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche

schon beim ersten Destilliren innerhalb weniger Grade übergang. Die Ausbeute an diesem Product betrug 78 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Bei nochmaliger Destillation ging weitaus der grösste Theil unter einem Druck von 736 mm (Faden ganz im Dampf) zwischen 220.5° und 222° über; die zwischen 221° und 222° siedende Hauptfraction wurde zur Analyse benutzt.

0.1667 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1581 g Sbst.: 0.3836 g CO<sub>2</sub>, 0.1440 g H<sub>2</sub>O. — 0.3555 g Sbst.: 0.8604 g CO<sub>2</sub>, 0.3231 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 66.14, H 10.24, N 11.02.  
Gef. » 66.17, 66.01, » 10.12, 10.09, » 10.82.

Das Isopropylpyrrolidon ist ein farbloses Oel, welches auch im Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht erstarrt. Es unterscheidet sich vom Pyrrolidon durch grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und zeigt hauptsächlich beim Erwärmen einen pfefferminzartigen Geruch. Es ist mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin in allen Verhältnissen mischbar. Aus der auf Lakmus neutral reagirenden wässrigen Lösung wird es durch festes Kaliumcarbonat ölig abgeschieden. Dieselbe liefert ferner auch noch in ziemlicher Verdünnung mit Phosphormolybdänsäure langsam einen gelben, flockigen oder käsigen Niederschlag, dessen Abscheidung durch Salpetersäure beschleunigt und vervollständigt wird. Charakteristischer ist aber wiederum<sup>1)</sup> das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Phosphorwolframsäure. Letztere allein erzeugt keinen Niederschlag, Salpetersäure aber fällt aus dem Gemisch auch bei hoher Verdünnung einen weissen Niederschlag; aus concentrirten Lösungen käsig und anscheinend amorph, aus sehr verdünnten (0.005 pCt.) in mikroskopischen, charakteristisch geformten Zwillingengebilden. Der Niederschlag ist in reinem heissem Wasser schwer, aber doch beträchtlich löslich. Daraus krystallisiren gut ausgebildete, mikroskopische Prismen mit einspringenden Endflächen. Salpetersäure fällt die heisse, wässrige Lösung sofort. Ammoniak dagegen löst den Niederschlag leicht auf.

Der Versuch, das Isopropylpyrrolidon ähnlich wie das Pyrrolidon durch Kochen mit Baryhydrat aufzuspalten, ergab kein positives Resultat. Als die durch Kohlensäure und Schwefelsäure barytfrei gemachte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wurde, zeigte sich der Geruch des Isopropylpyrrolidons, und es blieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand. Ob nun thatsächlich die Aufspaltung unter diesen Umständen nicht gelingt, oder aber, ob nur die freie Säure beim Abdampfen wieder in Isopropylpyrrolidon übergeht, haben wir nicht entschieden.

<sup>1)</sup> Vergl. oben unter Pyrrolidon.

## Aethylpyrrolidon aus Acetylpyrrolidon.

Wenn das Acetylpyrrolidon in der Concentration 400 in 50-procentiger Schwefelsäure mit einer Stromconcentration von 120 Ampère und mit 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter reducirt wird, so hängt der Wasserstoffverbrauch in hohem Maasse von der eingehaltenen Temperatur ab. Er betrug bei 6—16° 2430 ccm, bei 23—28° 1415 ccm, während sich für die Bildung von Aethylpyrrolidon 3520 ccm berechnet. In beiden Fällen wird in der Hauptsache nur das Letztere gebildet; aber während bei der niederen Temperatur die Hydrolyse der Acetylverbindung durch die Schwefelsäure in den Hintergrund tritt, scheint sie bei der höheren Temperatur so rasch zu verlaufen, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil (40 pCt. der Acetylverbindung) zur Reduction gelangen kann. Zur Darstellung des Aethylpyrrolidons wurde daher die Temperatur der Reductionsflüssigkeit unter 45° gehalten. Die Verarbeitung geschah wie beim Isopropylpyrrolidon beschrieben. Es wurde als Product ein Oel erhalten, welches in der Hauptsache zwischen 217° und 220° übergiegt (Barometerstand 751 mm), während bei der Destillation des Restes das Thermometer langsam bis über 250° stieg. Die höher siedenden Fractionen enthielten offenbar Pyrrolidon. Aus der erstgenannten, welche etwa den dritten Theil des verwendeten Acetylpyrrolidons betrug, wurde eine scharf bei 218° siedende Fraction gewonnen, welche bei der Analyse auf das Aethylpyrrolidon stimmende Zahlen lieferte.

0.1593 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 747 mm). — 0.0758 g Sbst.: 0.1777 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 63.72, H 9.73, N 12.39.

Gef. » 63.94, » 9.53, » 12.48.

*p*-Tolylpyrrolidon aus *p*-Tolylsuccinimid.

*p*-Tolylsuccinimid ist erst in 95-procentiger Schwefelsäure in zur Reduction genügender Menge löslich. Da so hochprocentige Säure bei der Elektrolyse stark schäumt, so waren Versuche im geschlossenen Apparat nicht durchführbar.

12.5 g Substanz wurden mit 95-procentiger Schwefelsäure zu 125 ccm gelöst und in einer Becherkathode von 60 mm innerem Durchmesser und 100 mm Höhe unter Verwendung einer Thonzelle von 35 mm äusserem Durchmesser mit 15 Ampère 4 Stunden lang reducirt. (Stromconcentration 120 Ampère, 10 qdm Kathode pro Liter.) Im Anodenraum 75-procentige Schwefelsäure. Da das Schäumen bei niederer Temperatur sich sehr verstärkte, wurde nur schwach gekühlt und auf 40—50° gehalten.

Die durch Schwefelabscheidung stark getrübe Reductionsflüssigkeit wurde filtrirt und mit viel Wasser verdünnt, wobei der grösste Theil des Reductionsproductes ausfiel. Ein weiterer Theil konnte

durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen werden. Das Product enthält noch reichliche Mengen unverändertes *p*-Tolylsuccinimid. Der grösste Theil desselben bleibt beim Schütteln der Krystallmasse mit 10 Theilen 50-procentiger Schwefelsäure ungelöst. Aus der schwefelsauren Lösung wird durch Wasser ein Niederschlag gefällt, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol als erste Krystallisation ein Gemenge von Tolylsuccinimid und Tolylypyrrolidon (Schmp. 111°) liefert. Aus der Mutterlauge desselben aber krystallisirt auf Zusatz von Wasser 4 g fast reines Tolylypyrrolidon, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin noch weiter gereinigt wurde.

0.3328 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.4260 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O. — 0.1525 g Sbst.: 0.4232 g CO<sub>2</sub>, 0.1007 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.  
Gef. » 75.20, 75.68, » 7.40, 7.34, » 7.92.

Das *p*-Tolylypyrrolidon schmilzt bei 88.5°. (Ein Gemenge desselben mit gleichen Theilen Tolylsuccinimid aus Alkohol krystallisirt, ergab ein bei 109–112° schmelzendes Product.) Die Substanz ist in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol sehr leicht löslich; aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten gut ausgebildete Prismen mit schiefen Endflächen. Von Wasser wird die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung sofort krystallinisch gefällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders Ligroin (vom Sdp. 60–80°), von dem in der Siedehitze etwa 16 Theile zur Lösung nothwendig sind; beim Erkalten krystallisiren sofort farblose Nadeln.

In zehu Theilen 50-procentiger Schwefelsäure löst sich die Substanz schon in der Kälte glatt auf und unterscheidet sich dadurch scharf vom *p*-Tolylsuccinimid, welches unter gleichen Bedingungen zum grössten Theil ungelöst bleibt. Concentrirte Salzsäure löst leicht, Wasser fällt diese Lösung sofort. In der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bringt ein Körnchen Kaliumbichromat keine Veränderung hervor, während Phenylpyrrolidon in dieser Weise behandelt eine fuchsinrothe Färbung liefert<sup>1)</sup>. In Alkali oder Ammoniak ist die Substanz nicht löslich.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 25, 412.