

**337. Richard Willstätter und Rudolf Lessing: Ueber
N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure.**

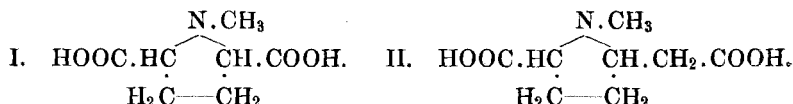
(IV. Mittheilung¹⁾ über Carbonsäuren des Pyrrolidins.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

Vor einigen Jahren haben wir eine Untersuchung von Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe in Angriff genommen, um auf synthetischem Wege einige wichtige Abbauproducte von Pflanzenalkaloiden zu gewinnen und sie mit ähnlich constituirten Verbindungen zu vergleichen, also in der nämlichen Absicht, welche auch die kürzlich von F. Feist²⁾ veröffentlichten interessanten Arbeiten über Pyrrolderivate angeregt hat.

Durch Einwirkung von Methylamin in benzolischer Lösung auf Dibromadipinsäureester erhielten wir nun die N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure (Formel I), das niedere Homologe der Tropinsäure oder N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -carbonessigsäure (II):



Die Dicarbonsäure ist in zwei *cis-trans*-isomeren Formen möglich. Die Verarbeitung des krystallisirten gebromten Esters lieferte ein Reactionsproduct, an dessen Einheitlichkeit auch bei der Untersuchung der Salze und des krystallisirenden Esters kein Zweifel entstand. Dagegen trat bei der Behandlung von Dibrombutantetracarbonsäureester mit Methylamin, allerdings in ganz schlechter Ausbeute, das *cis-trans*-Isomere dieser Methylpyrrolidindicarbonsäure auf, charakterisirt durch weit geringere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt. Wir haben uns mit der eingehenden Untersuchung der ersten Modification begnügt.

Die Methylpyrrolidindicarbonsäure zeigt in ihrem Habitus und in ihren Reactionen, in der Zusammensetzung der Salze und in den Merkmalen des Esters grosse Aehnlichkeit mit der Tropinsäure. Dagegen unterscheiden sich die beiden Säuren in den Eigenschaften ihrer Chlorhydrate (das Salz der neuen Säure verliert sehr leicht Chlorwasserstoff) und hinsichtlich der Leitfähigkeit: die Dicarbonsäure ist viel stärker sauer als die Carbonessigsäure des Methylpyrrolidins.

¹⁾ Frühere Mittheilungen: diese Berichte **32**, 1290 [1899]; **33**, 1160 [1900]; **34**, 1818 [1901]; **35**, 620 [1902].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1537, 1545, 1558, 1647 [1902].

Noch weit auffälliger ist aber das gänzlich verschiedene Verhalten der Esterjodmethylate beider Pyrrolidindicarbonsäuren: das Tropinsäurederivat¹⁾ wird schon bei gelinder Wärme durch kohlen-saure Alkalien aufgespalten unter Bildung des ungesättigten Methyl-tropinsäureesters, das Jodmethylat des *N*-Methylpyrrolidindicarbon-säureesters ist, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, selbst beim Kochen gegen Alkalien beständig.

Dieser Unterschied wird bedingt durch die verschiedene Stellung des Carboxyls zur Aminogruppe — die synthetische Verbindung ist α -, Tropinsäure aber zugleich β -Aminosäure — und steht im Einklang mit Beobachtungen, welche kürzlich in einer Arbeit über Betaïne²⁾ bei den Jodmethylaten der einfachsten α -, β -, und γ -Aminosäureester gesammelt wurden.

In den nämlichen Beziehungen wie diese Pyrrolidindicarbonsäuren beabsichtigten wir, die *N*-Methylgranatsäure (Methylpiperidin- α_1 - α_2 -carbon-essigsäure), welche A. Piccinini³⁾ durch Abbau der Granat-wurzelalkaloide dargestellt hat, mit ihrem niedrigeren Homologen zu vergleichen. Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien eine Abhandlung⁴⁾ des Hrn. E. Fischer über die 1.5-Piperi-dindicarbonsäure, welche in zwei *cis-trans*-isomeren Formen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibrompimelinsäureester erhalten wurde. Wir haben daher nur in einem Punkte, und zwar mit Hrn. Geh.-Rath E. Fischer's liebenswürdiger Einwilligung, diese Unter-suchung ergänzt: wir stellten nämlich aus Dibrompentantetracar-bonsäureester den *N*-Methylpiperidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäureester dar und prüften das Verhalten seines Jodmethylats. Dasselbe ist eben-falls alkalibeständig zum Unterschied von Methylgranatsäureesterjod-methylat, in welchem ein getreues Analogon des Tropinsäurederivates vorliegt.

α_1 - α_2 -Dibromadipinsäurediäthylester, $(C_4H_6Br_2)(COOC_2H_5)_2$.

Adipinsäure wurde nach der Methode von Hell-Volhard-Ze-linski in Portionen von 10 g unter vierstündigem Erhitzen auf 100—105° bromirt und das rohe Bromid der gebromten Säure in ab-soluten Alkohol (19 g) eingetragen. Beim Abkühlen krystallisirt die Hauptmenge des Esters aus; die Verarbeitung der Mutterlauge lieferte noch eine kleinere Portion von krystallinischer Substanz und einen

¹⁾ Diese Berichte 28, 3271 [1895].

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 584 [1902].

³⁾ Atti R. Acc. d. Lincei, Rndet. [5] 8, II., 135 und Gazz. chim. ital. 29, II, 104 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2543 [1902].

beträchtlichen Antheil (23.6 pCt. der Theorie) flüssigen Esters, der selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrte.

Für die Darstellung des unten beschriebenen Pyrrolidinderivates diente uns ausschliesslich der krystallisirte Ester, welcher in einer Ausbeute von 71.6 pCt. der Theorie entstanden war.

Derselbe löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und bei Siedetemperatur in absolutem Alkohol, sowie Sprit und Petroläther, leicht in kaltem Aethylalkohol, aber schwer in Sprit und Petroläther in der Kälte; in Wasser ist er so gut wie unlöslich. Man reinigt den Ester durch Umkrystallisiren aus Weingeist und aus Petroläther und gewinnt ihn dadurch in farblosen, vierseitigen Prismen und Nadeln vom Schmp. $65.5-66.5^{\circ}$ ¹⁾).

0.2198 g Sbst.: 0.2303 g AgBr.

$C_{10}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 44.41. Gef. Br 44.59.

In den flüssigen Antheilen des Bromirungsproductes vermutheten wir ein Stereoisomeres des Dibromadipinsäureesters, welches wir indessen nicht in reiner Form zu isoliren vermochten. Wenn wir nämlich dieses Präparat zur Reinigung im Vacuum fractionirten (Sdp. $172-175^{\circ}$ unter 12.5 mm Druck, Oelbad 200°), schied das Destillat wieder Krystalle des bei 66° schmelzenden Esters ab, und dies wiederholte sich jedesmal bei erneuter Destillation des von den Krystallen getrennten Oeles. Der flüssige Ester wandelte sich also anscheinend in den krystallinischen um.

N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure, $(C_5H_9N)COOH)_2$.

Je 7.5 g Dibromadipinsäureester werden mit 22.5 g einer trockenen, ca. 20-procentigen Lösung von Methylamin in Benzol unter Kühlung und Ausschluss von Feuchtigkeit in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden auf 135° erhitzt. Zur Isolirung vereinigt man den sich in zwei Flüssigkeitsschichten theilenden Inhalt von 5 Röhren, welchen man nach dem Verjagen des Benzols zur Verseifung von vorhandenem Amid und Ester so lange mit überschüssigem Baryumhydroxyd unter Durchblasen von Wasserdampf kocht, bis keine Spur Methylamin mehr entweicht. Darauf fällt man den Baryt quantitativ aus mit genau der erforderlichen Menge Schwefelsäure, beseitigt den Bromwasserstoff mit Silberoxyd und befreit die Lösung mit Schwefelwasserstoff von aufgenommenem Silber. Das Filtrat liefert beim Eindunsten einen nur schwach gefärbten krystallinischen Rückstand; man digerirt den-

¹⁾ Der α_1 - α_2 -Dibromadipinsäureester zeigt im Schmelzpunkt und anderen Merkmalen grosse Aehnlichkeit mit dem β_1 - β_2 -Dibromadipinsäureester von S. Ruhemann und F. F. Blackman (Journ. Chem. Soc. 57, 372 [1890]), wie auch die α_1 - α_2 - und die β_1 - β_2 -Dibromadipinsäure im Schmelzpunkt übereinstimmen. Eine Mischprobe der beiden Ester besitzt indessen einen ganz unscharfen und weit niedrigeren Schmelzpunkt.

selben in der Wärme mit absolutem Alkohol und erhält das nicht gelöste Reactionsproduct durch Absaugen und Waschen mit Alkohol in beinahe reinem Zustande (14.5 g, d. i. 80.6 pCt. der Theorie.)

Aus Wasser, sowie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Methylpyrrolidindicarbonsäure glänzende, sechsseitige, an den Enden zugespitzte Prismen, welche wasserfrei sind und bei 235° sich zu bräunen beginnen, aber erst bei 273—274° (bei mässig raschem Erhitzen) unter Aufschäumen schmelzen.

0.1586 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 11.3 ccm N (23°, 721 mm).

C₇H₁₁O₄N. Ber. C 48.51, H 6.41, N 8.10.

Gef. » 48.22, » 6.50, » 8.19.

Die Methylpyrrolidindicarbonsäure ist in Alkohol in der Hitze äusserst schwer, in der Kälte so gut wie garnicht löslich, ähnlich in Chloroform, unlöslich in Aether. In siedendem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich, nämlich bei 18.5° in 16.00 Theilen. Ihre Löslichkeit ist also viel geringer als die der Tropinsäure, ähnlich wie α-Pyrrolidincarbonsäure weit schwerer löslich ist als die homologe Begoninsäure.

Mit der Tropinsäure zeigt die Substanz in den folgenden Reactionen Uebereinstimmung. Sie ist gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung beständig, unbeständig in Sodalösung. Silberoxyd reducirt sie bei gelinder Wärme sehr rasch, bei Zimmertemperatur in mehreren Stunden unter Spiegelbildung. Ihre überhitzten Dämpfe röthen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv.

Die Methylpyrrolidindicarbonsäure bildet gut charakterisirte Salze mit Basen und mit Säuren, aber bei ihr tritt noch weit mehr als bei der *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure der basische Charakter hinter dem sauren zurück (cfr. Chlorhydrat). Dies wird auch bestätigt durch die Untersuchung der Leitfähigkeit beider Säuren, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdoc. Dr. V. Rothmund in Göttingen verdanken. Die Constante der Tropinsäure hat Hr. Rothmund selbst bestimmt, die Messung mit unserer Säure wurde auf seine Veranlassung von Hrn. Dr. Drucker in Leipzig ausgeführt; beiden Herren sagen wir unseren verbindlichsten Dank.

Molekulare Leitfähigkeit der Tropinsäure bei 25°.				Molekulare Leitfähigkeit der <i>N</i> -Methylpyrrolidindicarbonsäure bei 25° (in reciprok. Ohm)	
$\mu_{\infty} = 374$					
ν	μ	100 m	100 k	ν	μ
32	40.63	10.86	0.0414	16	136.4
64	56.57	15.13	0.0421	32	198.8
128	78.49	20.98	0.0434	64	279.7
256	106.0	28.34	0.0438	128	369.4
512	139.7	37.35	0.0435	256	460.2
1024	176.7	47.25	0.0414	512	547.2
			0.0426	1024	620.1

Letztere Säure unterscheidet sich also von der Tropinsäure wesentlich, und zwar ist sie sehr viel stärker, sodass man eine Constante nicht mehr berechnen kann, weil schon bei den höheren Concentrationen die Dissociation auch des zweiten Carboxyls sich zu sehr geltend macht.

Kupfersalz. In Wasser in der Hitze sehr leicht, in kaltem Wasser sowie in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Chloroform und Aceton. Wird beim Umkrystallisiren aus Wasser in hellblauen, schiefwinklig begrenzten Blättchen erhalten, welche über Schwefelsäure im Vacuum 5 Mol. Krystallwasser verlieren und dabei tiefblaue Farbe annehmen. Das getrocknete Salz hält (auch bei 105°) 1 Mol. Constitutionswasser zurück und ist also dem tropinsäuren Kupfer¹⁾ analog zusammengesetzt. Es schmilzt, nachdem es sich zuvor dunkelgefärbt hat, bei 240° unter Zersetzung.

0.1911 g, 0.2395 g, 0.0784 g, 0.1393 g, 0.1686 g Sbst. (lufttrocken) verloren: 0.0499 g, 0.0597 g, 0.0196 g, 0.0385 g, 0.0467 g H₂O.

C₇H₁₀O₄NCu(OH)·5H₂O. Ber. 5H₂O 26.28.

Gef. » 25.16, 24.93, 25.00, 27.64, 27.70.

0.1412 g Sbst. (entwässert): 0.0449 g CuO. — 0.1481 g Sbst. (getrocknet): 0.0463 g CuO.

C₇H₁₀O₄NCu(OH). Ber. Cu 25.16. Gef. Cu 25.41, 24.98.

Silbersalz. Bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in feinen Nadelchen zurück und wird auch aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt. Ebenso wie bei dem Silbersalz der Tropinsäure²⁾ ist seine Zusammensetzung nicht constant, nähert sich aber dem für das secundäre Salz berechneten Werthe.

(C₇H₉O₄NAg₂. Ber. Ag 55.78. Gef. Ag 52.41.)

Chlorhydrat. Durch Eindunsten der Pyrrolidindicarbonsäure mit überschüssiger Salzsäure und rasches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das salzsaure Salz in derben, sechsseitigen Prismen und Tafeln gewonnen, welche sich bei 235° bräunen und bei 261—262° zersetzen. Es ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol.

0.1328 g Sbst.: 0.0882 g AgCl.

C₇H₁₂O₄NCl. Ber. Cl 16.91. Gef. Cl 16.42.

Das Chlorhydrat verliert sehr leicht Salzsäure, namentlich beim Erhitzen mit Wasser. Ein Präparat, welches 15 Minuten mit Wasser gekocht worden war, zeigte fast genau den Zersetzungspunkt der Dicarbonsäure und nur noch ganz geringen Chlorgehalt.

0.1403 g Sbst.: 0.0058 g AgCl, entsprechend 1.02 pCt. Cl.

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte 24, 609 [1891].

²⁾ G. Merling, Ann. d. Chem. 216, 350 [1882] und C. Liebermann, diese Berichte 24, 609 [1891].

Chloroplatinat. Durch Einengen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure isolirt und aus wenig sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Schöne, sechsseitige Prismen, welche sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer lösen.

0.1928 g Sbst. (lufttrocken) ¹⁾: 0.0488 g Pt.

(C₇H₁₁O₄N)₂H₂Cl₆Pt. Ber. Pt 25.77. Gef. Pt 25.31.

N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäuredimethylester.

Der Methylester destillirt unter 17—18 mm Druck constant bei 140° (Quecksilber im Dampf bis 80°) als farbloses Oel, das bald in prächtigen, langen Nadeln krystallisirt. Er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther, worin er sich bei gelinder Wärme leicht löst, scharf bei 35—36°.

0.1416 g Sbst.: 0.2761 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 10.2 ccm N (12.5°, 714 mm).

C₉H₁₅O₄N. Ber. C 53.68, H 7.53, N 6.98.

Gef. » 53.18, » 7.60, » 7.46.

Der Ester löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol, in der Kälte auch leicht in Wasser, scheidet sich aber beim Erwärmen ölig aus. Er reagirt ebenso wie Tropinsäureester²⁾ neutral auf Curcuma und Lakmus.

In salzsaurer Lösung giebt der Methylester mit Goldchlorid eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Fällung, mit Platinchlorid ein aus sechsseitigen, an den Ecken abgeschrägten Prismen bestehenden Niederschlag.

Jodmethylat des Methylpyrrolidindicarbonsäureesters.

Der Methylester vereinigt sich in der Kälte mit Jodmethyl zu einem krystallinischen Additionsproduct, das durch Ausfällen mit Aether aus alkoholischer Lösung und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigester, worin es sich auch in der Hitze ziemlich schwer löst, gereinigt wird. Man erhält auf diese Weise dicke, mattglänzende Prismen, welche an den Enden zugespitzt sind. Schmp. 120—120.5° unter Zersetzung.

Das Jodmethylat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht in der Hitze, mässig löslich in der Kälte, leicht in Holzgeist und Chloroform.

0.2487 g Sbst.: 0.1692 g AgJ. — 0.1194 g Sbst.: 0.0813 g AgJ.

C₁₀H₁₈O₄NJ. Ber. J 36.97. Gef. J 36.76, 36.79.

Bei der Einwirkung von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien auf das Ammoniumjodid findet zwar Verseifung der Estergruppe statt, aber im Uebrigen war keine Umwandlung zu beobachten, während

¹⁾ Das Platinat scheint schon im Exsiccator Salzsäure abzugeben.

²⁾ Diese Berichte 28, 3278 [1895].

unter denselben Bedingungen die Jodmethylate von Tropinsäureester und auch von Hydroecgonidinerester aufgespalten und in ungesättigte Aminosäureester übergeführt werden. Nach dem Kochen mit Soda kann man eine Verbindung von Jodnatrium mit der am Stickstoff dimethylirten Pyrrolidindicarbonsäure isoliren ähnlich der kürzlich beschriebenen¹⁾, analog entstehenden Verbindung von Betaïn mit Jodkalium.

N-Methylpyrrolidin- α_1 - α_1 - α_2 - α_2 -tetracarbonsäure-tetramethylamid, $C_5H_7N(CO.NH.CH_3)_4$.

Weit weniger glatt als der Dibromadipinsäureester reagirt mit Methylamin der α_1 - α_2 -Dibrombutantetracarbonsäureester²⁾; wir erhielten bei 10 Stunden langem Erhitzen des Esters mit einer 25-procentigen methylalkoholischen Lösung von Methylamin nur in ganz unbefriedigender Ausbeute das krystallisirte Methylamid der Methylpyrrolidintetracarbonsäure, während in der Hauptmenge — krystallisirenden und syrupösen Producten — keine Pyrroliderivate vorlagen.

Das Methylamid lässt sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist, worin es heiss ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist, reinigen; es bildet farblose, vierseitige Prismen vom Schmp. 230—230.5°. Es ist in Wasser, Essigester und Benzol in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leichter löslich.

0.1396 g Sbst.: 0.2523 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.0933 g Sbst.: 0.1717 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{13}H_{23}O_4N_5$. Ber. C 49.77, H 7.41.
Gef. » 49.29, 50.19, » 7.40, 7.56.

Die zu geringe Menge des gewonnenen Amids gestattete leider keine Ergänzung dieser analytischen Daten und nur eine vorläufige Untersuchung seines Verseifungsproductes. Wir gewannen daraus durch Hydrolyse mit Baryt eine *N*-Methylpyrrolidindicarbonsäure, welche zwar mit der oben beschriebenen in sämtlichen Reactionen übereinstimmte, sich aber von ihr durch höheren Schmelzpunkt und viel geringere Löslichkeit unterschied.

Die neue Säure löst sich nämlich bei 18.5° in 64.87 Teilen Wasser; sie schmilzt bei 280—281°, eine Mischprobe beider Präparate aber um 40° niedriger.

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 598 [1902].

²⁾ Dieser bromirte Ester ist von B. Lean (Journ. Chem. Soc. 77, 107 [1900]) beschrieben worden. Anstatt nach Lean den Butantetracarbonsäureester in Chloroformlösung fünf Stunden bei 50° und eine Stunde bei 70° mit Brom zu behandeln, bromirten wir in concentrirter Chloroformlösung in der Kälte im Sonnenlicht. Wir erhielten so eine viel bessere Ausbeute, nämlich 87 pCt. der Theorie an reinem Ester (sechsseitige Pyramiden vom Schmelzpunkt 83°).

Demnach sind die aus Dibromadipinsäureester und Dibrombutan-tetracarbonsäureester erhaltenen *N*-Methylpyrrolidindicarbonsäuren nicht identisch, sondern wahrscheinlich *cis-trans*-Isomere.

N-Methylpiperidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäuredimethylester,
(C₆H₁₁N)(COOCH₃)₂.

Als Ausgangsmaterial diente der nach der Vorschrift von W. H. Perkin jun.¹⁾ gewonnene Dibrompentantetracarbonsäureester, welcher, wie ergänzend bemerkt sei, unter 12 mm Druck bei 251—253° (Quecksilber im Dampf bis 110°) unzersetzt siedet (Br ber. 30.74, gef. 30.68).

Wir erhitzen den gebromten Ester mit benzolischer Methylaminlösung 12 Stunden im Rohr auf 140—150° und verseifen dann, ohne ein Zwischenproduct zu isoliren, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure durch Kochen mit concentrirter Baryumhydroxydlösung. Die in üblicher Weise isolirte Methylpiperidindicarbonsäure wurde ohne vorherige Reinigung esterificirt und ihr Methylester durch mehrmalige sorgfältige Fractionirung unter vermindertem Druck rein erhalten. Er siedet unter 13 mm Druck bei 140—141° (Quecksilber im Dampf bis 50°, Oelbad 160°) und bildet eine farblose, basisch riechende Flüssigkeit.

0.1579 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₀H₁₇O₄N. Ber. C 55.76, H 7.97.

Gef. » 55.74, » 8.16.

Der Ester, welcher mit seinem Homologen, dem Methylgranatsäuredimethylester von A. Piccinini²⁾ grosse Aehnlichkeit zeigt, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem noch beträchtlich schwerer löslich. Mit Platinchlorid giebt er keinen Niederschlag, dagegen mit Pikrinsäure und Goldchlorwasserstoffsäure gelbe ölige Fällungen.

Jodmethylat des Esters.

Der Methylester addirt Jodmethyl in der Kälte träge und bildet ein prächtig krystallisirendes Ammoniumjodid, das in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht, in Essigester ziemlich schwer löslich, in Aether unlöslich ist. Es krystallisirt in monosymmetrischen Prismen mit Klinodoma und Klinopinakoïd und schmilzt bei 167—168°.

0.0666 g, 0.1510 g Sbst.: 0.0414 g, 0.0989 g AgJ.

C₁₁H₂₀O₄NJ. Ber. J 35.52. Gef. J 35.21, 35.39.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 827 [1891].

²⁾ Gazz. chim. ital. 29, II, 104 [1899].

Das Jodmethylat wird durch Kaliumcarbonat aus concentrirter Lösung als ätherunlösliches Oel ausgeschieden und ist gegen Alkalien auch in der Wärme ebenso beständig wie das oben beschriebene, analoge Pyrrolidinderivat.

338. G. Schroeter und Hans Meerwein: Ueber nitrirte β Phenylglutarsäuren und deren Reductionsproducte.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 27. Mai 1902).

Substanzen, die den Rest der Essigsäure, $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, in der α - oder γ -Stellung eines Pyridinkerns enthalten, dürfen einerseits wegen ihrer Beziehungen zu wichtigen Pflanzenalkaloiden, andererseits aus theoretisch-structurellen Erwägungen ein erhöhtes Interesse beanspruchen. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Synthese derartiger Substanzen von der β -Phenylglutarsäure aus erstrebt, die nach den Arbeiten von Michael¹⁾, Vorländer²⁾, sowie Avery und Bouton³⁾ durch Condensation von Zimmtsäureester mit Natriummalonsäureester und Verseifung des Condensationsproductes mit Bromwasserstoffsäure leicht zugänglich ist.

Bei der Nitrirung der β -Phenylglutarsäure mit Salpetersäure entsteht ein Gemisch der *o*- und *p*-Nitrophenylglutarsäure; die *p*-Nitrosäure giebt bei weiterem Nitriren mit Salpeter-Schwefel-Säure *o*, *p*-Dinitrosäure, während die *o*-Nitrosäure anscheinend weiter zu einem Gemisch verschiedener Säuren nitriert wird. Das Studium der Reductionsproducte dieser Nitrosäuren bot eine Bestätigung der Gesetzmässigkeiten, die bereits von verschiedenen Forschern⁴⁾ bei der Reduction von Benzolderivaten gefunden wurden, die in *o*- und *p*-Stellung zu Seitenketten nitriert waren: Schwefelwasserstoff reducirt die *p*-Nitrogruppe zur Amidogruppe, während die *o*-Nitrogruppe unverändert bleibt oder in anderer Art reagirt; Zinnchlorür reducirt dagegen zunächst die *o*-Nitrogruppe zur Amidogruppe, weiterhin aber auch die *p*-Nitrogruppe in derselben Weise. Eigenartig sind indessen die Beobachtungen, die wir bei der Behandlung der *o*-Nitrophenylglutarsäure mit Schwefelwasserstoff gemacht haben; wir erhielten eine wohlkrystallisirte Säure, die sich von der *o*-Nitrosäure in der Zusammensetzung nur durch eine geringe Differenz im Sauer-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem [2] 35, 352. ²⁾ Chem. Centralbl. 1899 (I), 730.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 509.

⁴⁾ Vergl. Anschütz und Heusler, diese Berichte 19, 2161 [1886]; Thiele, diese Berichte 34, 2844 [1901].