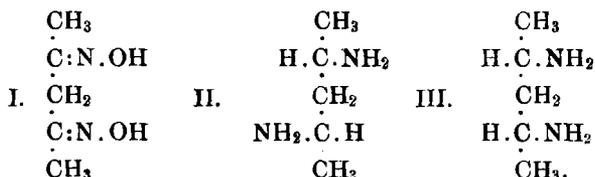


49. Julius Tafel und Ephraim Pfeffermann: Elektrolytische Reduction von Acetylaceton-dioxim (Dimethylpyrrazolidin).
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 2. Januar 1903.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Traube.)

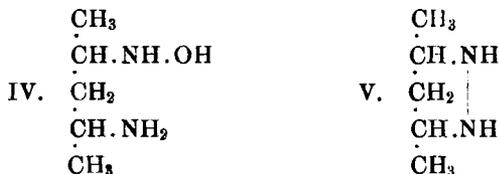
Vor einigen Jahren haben Harries und Haga¹⁾ das Acetylaceton-dioxim (I) reducirt und dabei zweierlei Diaminopentane (II und III) erhalten, je nachdem die Reduction mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze oder mit Natriumamalgam und Essigsäure bei Zimmertemperatur geschah:



Die elektrolytische Reduction führt ebenfalls einen Theil des Dioxims in Diamin über, aber ein anderer — unter den von uns eingehaltenen Bedingungen grösserer — Theil wird in eine Base verwandelt, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält als das Diaminopentan, sich also nach der folgenden Gleichung bildet:



Die Eigenschaften der neuen Base, im Zusammenhalte mit der Entstehungsweise, lassen keinen Zweifel bestehen, dass in ihr ein Dimethylpyrrazolidin (V) vorliegt.



Soweit uns bekannt, ist bisher noch kein Repräsentant der Pyrrazolidine der Fettreihe dargestellt worden, sodass also auch hier wieder, wie schon in mehreren Fällen²⁾, die elektrolytische Reduction einen mit anderen Reductionsmitteln nicht erreichten Erfolg gehabt hat.

Dass bei den von Harries und Haga (l. c.) angewendeten Reductionsverfahren das Pyrrazolidin-Derivat sich nicht bildet, konnten

¹⁾ Diese Berichte 31, 550 [1898]; 32, 1191 [1899].

²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 3206 [1899]; 34, 258 [1901]; 35, 1516 [1902].

wir im Hinblick auf das Reductionsvermögen des Letzteren einwandfrei nachweisen.

Seine Bildung bei der elektrolytischen Reduction kann man in verschiedener Weise interpretiren. Es mag als Zwischenproduct ein Molekül der Formel IV entstehen, welches z. Th. zum Diamin weiter reducirt wird, zum anderen Theile unter Wasserabspaltung in das Molekül V übergeht.

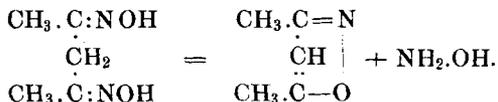
Welche Interpretation für die Bildung man wählen mag, wird man die Entstehung der beiden möglichen stereoisomeren Formen des Pyrrazolidins (*cis*- und *trans*-Dimethylpyrrazolidin) erwarten, wenn es auch durchaus möglich erscheint, dass die gebildete Menge der einen Form gegen die andere zurücktritt.

Thatsächlich haben wir bei unserem ersten Versuche mit einer kleinen Menge Acetylaceton-dioxim ein Pyrrazolidin erhalten, dessen Verhalten beim Schmelzen und Sieden darauf deutete, dass ein Gemisch zweier Isomere vorliege. Bei der späteren Verarbeitung einer grösseren Menge Dioxim aber erhielten wir ein einheitliches Product, sodass wir also die Frage, ob beide Isomere gleichzeitig entstehen, noch offen lassen müssen.

Das bei der elektrolytischen Reduction gewonnene Diamin hat sich als das β -Diamin von Harries und Haga (l. c.) erwiesen. Ob vielleicht in geringerer Menge auch das α -Derivat gebildet werde, haben wir bisher nicht untersucht.

Acetylaceton-dioxim.

Das reine Dioxim schmilzt bei 150°. Ein unter den von Harries und Haga angegebenen Cautelen dargestelltes Präparat zeigt häufig einen weit tieferen Schmelzpunkt. Kleine Mengen lassen sich durch Krystallisation aus Wasser leicht reinigen. Grössere Mengen nehmen dabei aber den Geruch nach Monoximaubhydrid an und erniedrigen den Schmelzpunkt noch mehr. Es rührt dies daher, dass das Dioxim beim Kochen mit Wasser langsam in Dimethylisoxazol übergeht.



Weit rascher erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen des Dioxims für sich über 140°. Bei einem solchen Versuch begann nach etwa 40 Minuten die Masse zu schmelzen; bald darauf kam sie in's Sieden, und es destillirte ein Oel über, welches nach Analyse, Siedepunkt und Geruch Dimethylisoxazol war.

0.1760 g Sbst.: 0,3978 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1838 g Sbst.: 23.5 ccm N (18.5°, 735 mm).

C₆H₇ON. Ber. C 61.90, H 7.21, N 14.43.

Gef. » 61.64, » 7.27, » 14.31.

Im Destillationsgefäß blieb nur wenig braunes Harz zurück. Das nach der oben gegebenen Gleichung entstehende Hydroxylamin entweicht also zumeist in Form gasförmiger Producte, deren Natur wir nicht untersucht haben.

Ein mit Dimethylisoxazol verunreinigtes Dioxim wird am einfachsten von jenem befreit durch Trocknen bei 80°, bei welcher Temperatur das Dioxim noch beständig ist, das beigemengte Anhydrid aber sich rasch verflüchtigt.

Reduction des Dioxims.

Das Dioxim ist in 30-proc. Schwefelsäure sehr leicht löslich. Es ist aber nicht vortheilhaft, in höherer Concentration als 100 g im Liter zu arbeiten, weil sich sonst während der Elektrolyse Dimethylpyrrazolidinsulfat an der Kathode abscheidet, was die Reduction stört.

Versuch im geschlossenen Apparat¹⁾:

Präparirte Bleikathode. Anfangsconcentration 100 g pro L; 30-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Amp., Kathodenfläche 10 qdm pro L. Versuchsdauer 2 Stunden 40 Minuten. Temperatur —7 bis 0°. — Anfängliche Stromausbeute 91.5 pCt., Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 5200 ccm, während die Bildung von Dimethylpyrrazolidin (6 Atome Wasserstoff für ein Molekül Dioxim) 6873 ccm erfordert.

Die Reduction im offenen Apparat¹⁾ wurde mit 35 g Substanz in einem Kathoden-Becher von 98 mm Durchmesser bei eingestellter Zelle von 75 mm Durchmesser mit 41.5 Ampère bei 2—5° ausgeführt und 3 Stdn. lang im Gang gehalten. Die klare, farblose Reductionsflüssigkeit wurde zuerst unter Erwärmen mit 200 g Baryumcarbonat digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Barythydrat auf Methylorange eben neutralisirt. Es reagirte dann auf Lakmus deutlich sauer und enthielt reichliche Mengen Sulfat. Nach wiederholter Filtration wurde die Flüssigkeit im Vacuumapparat zur Trockne gebracht und die zurückbleibende Salzmasse in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast reines Dimethylpyrrazolidinsulfat aus (24 g), während ein kleinerer Theil desselben, neben Diaminopentansulfat, in Lösung bleibt.

Dimethyl-pyrrazolidin.

Zur Darstellung der freien Base wird das aus heissem Wasser umkrystallisirte Sulfat in gleichen Theilen Wasser gelöst, mit drei

¹⁾ Diese Berichte 33, 2216 [1900]. ¹⁾ Diese Berichte 33, 2223 [1900].

Theilen gepulvertem Kali versetzt, destillirt und das Destillat zuerst mit Kali, dann mit Baryumoxyd entwässert. Die wasserfreie Base wird vom Baryt zweckmässig im Vacuum abdestillirt. 15 g Pyrrazolidinsulfat lieferten so 5 g Dimethylpyrrazolidin.

0.2814 g Sbst.: 0.6164 g CO₂, 0.2986 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 26.75 ccm N (18°, 743 mm).

C₅H₁₂N₂. Ber. C 60.00, H 12.00, N 28.00.

Gef. » 59.74, » 11.79, » 27.95.

Das Product einer ersten, mit kleinen Mengen Sulfat ausgeführten Operation verhielt sich beim Sieden und Schmelzen, wie von einem Gemisch zweier Isomeren zu erwarten. Es siedete unter 20 mm Druck zwischen 45° und 48°, unter 759 mm Druck zwischen 134° und 146°. In Eis-Kochsalz-Kältegemisch erstarrte die Base krystallinisch, dabei wurden zwei Ruhepunkte des Thermometers —7° und —10 bis —11° beobachtet.

Ein später aus grösserer Menge Dioxim gewonnenes Product dagegen erwies sich als einheitlich. Es siedete unter 13.5 mm Druck bei 40—41° und unter 746 mm Druck bei 141—143° (Faden im Dampf) und erstarrte bei —6 bis —7° (Schmp. —5 bis —7°).

Das Dimethylpyrrazolidin ist bei Zimmertemperatur ein farbloses, dünnflüssiges Oel von schwach ammoniakalischem Geruch. Es bildet mit Salzsäure Nebel und zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung eines festen Körpers, welcher beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich verflüchtigt.

Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus und Curcuma kräftig alkalisch. Sie reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, wohl aber, unter Abscheidung von Kupferoxydul, beim Erwärmen. Silberlösung wird unter Spiegelbildung reducirt. Kupfersulfat wird von der Base nicht gefällt, sondern durch geringe Mengen tiefblau, durch grössere violett gefärbt. Diese violette Lösung entfärbt sich beim Kochen fast vollständig, wobei ein eigenthümlicher, nicotinartiger Geruch auftritt. Mit Eisenchlorid erzeugt die wässrige Lösung der Base einen braunen Niederschlag.

Das Dimethylpyrrazolidin ist eine zweisäurige Base. Die Salze mit 2 Aequivalenten Säure reagiren auf Lakmus stark, auf Methylorange ganz schwach alkalisch.

Dimethylpyrrazolidin-sulfat. Das Sulfat krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in farblosen Prismen mit 2 Molekülen Krystallwasser, welche bei 110° entweichen.

0.4566 g Sbst.: 0.0712 g Verlust bei 110°.

C₅H₁₄N₂SO₄, 2 H₂O. Ber. H₂O 15.38. Gef. H₂O 15.59.

0.3498 wasserfreie Sbst.: 42.7 ccm N (18.5°, 760 mm). — 0.5370 g wasserfreie Sbst.: 0.6298 g BaSO₄.

C₅H₁₄N₂SO₄. Ber. N 14.14, SO₄ 48.48.

Gef. » 14.00, » 48.24.

Das Salz braucht zur Lösung etwa gleiche Theile heisses Wasser und etwa 3 Theile Wasser von Zimmertemperatur. Die wässrige Lösung ist wie das trockne Salz recht luftbeständig. Ueberschüssiges Alkali erzeugt in ihr eine ölige Trübung, ebenso eine wässrige Benzaldehydlösung. Die ausgeschiedene Benzaldehydverbindung konnten wir nicht zum Krystallisiren bringen. Mit wenig Eisenchlorid liefert die Sulfatlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen eine rubinrothe Färbung. Natriumnitrit erzeugt unter lebhafter Gasentwicklung Gelbfärbung. Beim Erwärmen tritt dann ein heftiger, nicotinartiger Geruch auf.

Dimethylpyrrazolidin-chlorhydrat. — Aus dem Sulfat mit Baryumchlorid erhalten, ist in Wasser leicht, schwer in reinem Alkohol löslich.

0.1808 g Sbst.: 0.3500 g AgCl.

C₅H₁₄N₂Cl₂. Ber. Cl 42.19. Gef. Cl 42.11.

Das Salz ist weniger luftbeständig als das Sulfat und färbt sich allmählich gelb unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

Das Dimethylpyrrazolidin-pikrat wird aus der Lösung des Sulfats durch überschüssige Pikrinsäure in sternförmig gruppirten Nadelchen ausgefällt.

0.0926 g Sbst.: 16.8 ccm N (21°, 746 mm).

C₅H₁₂N₂, 2 C₆H₃O₇N₃. Ber. N 20.07. Gef. N 20.26.

Das Salz verändert beim Erhitzen gegen 125° seine Farbe und schmilzt bei 129—130° unter lebhafter Gasentwicklung.

Dimethylpyrrazolidin-aceton. — Uebergiesst man die Base mit einem Ueberschuss von Aceton und überlässt die Lösung kurze Zeit sich selbst, so hinterbleiben beim Verdunsten des Acetons lange Nadeln, welche durch Addition gleicher Moleküle Pyrrazolidin und Aceton gebildet werden.

0.1316 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 756 mm).

C₈H₁₈ON₂. Ber. N 17.71. Gef. N 17.35.

Der Körper schmilzt bei 68—69° und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Petroläther. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen.

Dibenzoyl-dimethylpyrrazolidin wird aus der wässrigen Lösung der Base durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkali abgeschieden. Es wurde mit heisser Sodalösung gewaschen und durch

Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen, farblosen Prismen gewonnen.

0.1662 g Sbst.: 13.00 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{19}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 8.97.

Das Product ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich. Es schmolz bei 204.5° (uncorr.).

2.4-Diaminopentan.

Die Mutterlauge des bei der oben beschriebenen Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit erhaltenen Dimethylpyrrazolidinsulfats enthält neben weiteren Mengen dieses Salzes Diaminopentansulfat. Um Letzteres von Ersterem zu befreien, kann man die sehr verschiedene Stärke benutzen, mit der beide in Lösung hydrolysiert sind.

Macht man die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach alkalisch und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein Theil des Dimethylpyrrazolidins über, die Flüssigkeit nimmt stark saure Reaction an. Hat man diese Operation mehrere Male wiederholt, so bleibt die Reaction der Flüssigkeit fast neutral, und die Letztere enthält nur mehr Diaminopentansulfat. Aus ihm wurde in der üblichen Weise die Base bereitet, diese über Baryumoxyd getrocknet und destillirt.

0.1526 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.1852 g H_2O .

$C_5H_{14}N_2$. Ber. C 58.82, H 13.72.

Gef. » 58.65, » 13.48.

Das Diamin zeigte die von Harries und Haga (l. c.) beschriebenen Eigenschaften. Das aus ihm bereitete Nitrat schmolz bei 196°, sodass also, wenigstens in der Hauptsache, das stabile β -Diaminopentan vorlag. Den Schmelzpunkt des α -Diaminopentannitrats geben Harries und Haga zu 165° an.

Bei der eben beschriebenen Destillation der schwach alkalischen Sulfatlösung ging das Pyrrazolidin nur zum Theil als solches über, ein grösserer Theil dagegen als ein in Wasser schwer lösliches Oel von penetrantem, nicotinartigem Geruch. Es liegen hier ohne Zweifel Oxydationsproducte des Pyrrazolidins (durch den Sauerstoff der Luft gebildet) vor, aber es ist uns nicht geglückt, aus diesen ein einheitliches Product in genügender Menge abzuscheiden, wie auch die Versuche, das reine Dimethylpyrrazolidin durch andere Oxydationsmittel glatt in ein Dimethylpyrrazolin oder in Dimethylpyrrazol überzuführen, bisher misslungen sind. Es scheint bei solchen Oxydationen eine Ringsprengung in den Vordergrund zu treten.