

567. H. Pauly und A. Hültenschmidt: Ueber
Pyrrolidin- β -carbonsäuren.

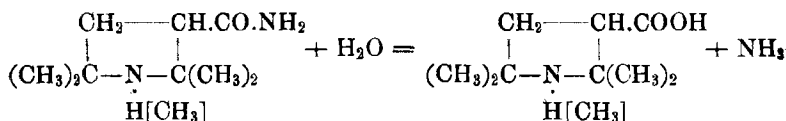
(V. Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin¹⁾)

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Aus dem Dibromid des Triacetonamins erhält man, wie früher gezeigt worden ist²⁾, bei der Einwirkung von Ammoniak das Amid der Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure, das bei der Reduction leicht in das Amid der α, α' -Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäure übergeht. Durch Methylierung mit Jodmethyl kann man Letzteres in das Amid der *N*- α, α' -Pentamethylpyrrolidin- β -carbonsäure umwandeln.

Aus den beiden letztgenannten Amidn haben wir durch Verseifung glatt die zugehörigen Säuren nach der Gleichung:



erhalten können. Die neuen Säuren sind in mancherlei Hinsicht verschieden von den bisher bekannten Pyrrolidincarbonsäuren, welche sämmtlich α -Säuren sind, mit Ausnahme der Tropinsäure, in der das Eine der beiden Carboxyle an einem abgezweigten Kohlenstoffatom haftet und die β -Stellung zum Stickstoff einnimmt.

1. Während die Pyrrolidin- und die *N*-Methylpyrrolidin- α -carbonsäure (Hygrinsäure) nach den Beobachtungen von R. Willstätter³⁾, bezw. von C. Liebermann und O. Kühling⁴⁾ befähigt sind, Kupferoxyde unter Bildung charakteristischer Kupfersalze aufzulösen, konnten wir die gleiche Eigenschaft an unseren Säuren nicht entdecken; auch frisch gefälltes Kupferhydroxyd blieb beim Kochen mit Lösungen der Säuren unberührt.

Dies gründet sich wahrscheinlich auf die Thatsache, dass unsere β -Säuren im Gegensatz zu den mehr sauer reagirenden α -Säuren⁵⁾

¹⁾ Die früheren Mittheilungen: Diese Berichte **32**, 2000 [1899]; **33**, 919 [1900]; **34**, 2287 u. 2289 [1901]; siehe auch Ann. d. Chem. **322**, 77 [1902]

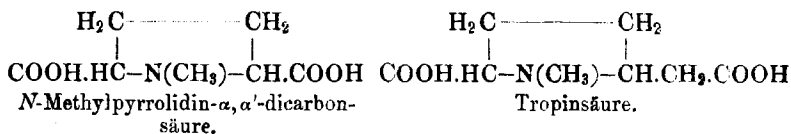
²⁾ l. c.

³⁾ Diese Berichte **33**, 1164 [1900]; Ann. d. Chem. **326**, 106; vergl. E. Fischer, Sitzungsbericht d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch., Berlin 1900, 1111—1121; Centralblatt 1901 I, 251.

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 409 [1891].

⁵⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. **326**, 106.

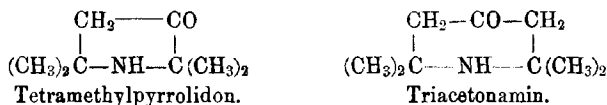
eine fast genau neutrale Reaction zeigen¹⁾. Einen ganz analogen Befund machten R. Willstätter und R. Lessing, welche feststellten, dass die *N*-Methylpyrrolidin- α, α' -dicarbonsäure stärker sauer ist, als die Tropensäure, eine α, β -Dicarbonsäure²⁾.



2. Das Amidjodmethylat der *N*- α, α' -Pentamethylpyrrolidin- β -carbonsäure erleidet im Gegensatz zu den Jodmethylaten aller übrigen bekannten Pyrrolidincarbonsäuren — wiederum mit Ausnahme der

¹⁾ Die Säuren lassen nur noch unter ganz bestimmten Bedingungen eine sehr schwach saure Reaction erkennen, da sie im allgemeinen Indicatoren gegenüber indifferent sind. Nur die schwache Röthung, welche eine Lösung von Phenolphthaleïn in destillirtem Wasser beim längeren Kochen im Reagensrohr annimmt, konnte durch Zusatz von Lösungen der freien Säuren zum Verschwinden gebracht werden, während selbst ein Ueberschuss der Letzteren eine durch Zusatz schwächster Alkalien, wie Borax etc., entstehende Rothfärbung nicht mehr verhindern konnte.

²⁾ Diese Berichte 35, 2065 [1902]. Es spielt hierbei die relative Entfernung zwischen der basischen Gruppe und der in dem Carboxyl vorhandenen Carbonylgruppe eine wesentliche Rolle, indem die Erstere deutlich in ihrer Basicität abgestumpft werden kann, sodass sie nicht mehr das saure Carboxyl vollständig zu neutralisiren vermag, ohne in dem gleichen Maasse umgekehrt das Carbonyl zu beeinflussen. So ist, wie ich früher fand (Ann. d. Chem. 322, 113 [1902]), das α, α' -Tetramethyl- β -pyrrolidon, in welchem die CO- und die NH-Gruppe gleich weit von einander entfernt sind, wie in den Pyrrolidin- α -carbonsäuren, in deutlich erkennbarer Weise schwächer basisch, als das mit den β -Säuren correspondirende Triacetonamin, während es in seiner Eigenschaft als Keton Letzterem nicht nachsteht.



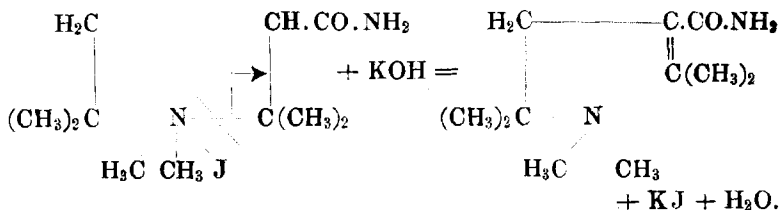
Denn Ersteres verflüchtigt sich selbst aus schwach saurer Lösung, ähnlich, wie Pyridin, stark mit Wasserdämpfen, was beim Triacetonamin kaum der Fall ist, obgleich dieses als freie Base leicht durch Wasserdampf übergetrieben werden kann. (Der Umstand, dass das eine Amidketon der Pyrrolidin-, das Andere aber der Piperidin-Reihe angehört, ist für diesen Unterschied belanglos, denn Pyrrolidin und Piperidin selbst zeigen ungefähr die gleiche Basicität.) Eine särke Abstumpfung der Activität der Carbonylgruppe durch die basische Gruppe findet bekanntlich nur dann statt, wenn Beide unmittelbar mit einander verbunden sind, wie in den Säureamiden und in den Carbaminsäuren.

Pauly.

Tropinsäure — unter dem Einfluss verdünnten Alkalis ausserordentlich leicht eine Aufspaltung des Ringes. Auch dieses hängt in Uebereinstimmung mit den interessanten Ergebnissen, die hauptsächlich R. Willstätter¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Spaltbarkeit der Jodmethylate von Carbonsäuren (bezw. deren Ester) der Pyrrolidin-, Piperidin- und bicyclischer, stickstoffhaltiger Ringe (Tropan etc.) durch schwache Alkalien erhalten hat, von der Natur unserer Säure als β -Säure ab. In Form ihrer Jodmethylate sind nämlich durch verdünntes oder kohlen-saures Alkali leicht spaltbar die folgenden Säuren (bezw. deren Ester): Tropinsäure²⁾, Hydroecgonidin³⁾, Ecgonin, Anhydroecgonin⁴⁾ und Granatsäure⁵⁾, die sämtlich β -Säuren sind; nicht spaltbar dagegen: Hygrinsäure, *N*-Methylpyrrolidin- α, α' -dicarbonsäure, *N*-Methylpipercolinsäure, *N*-Methylpiperidin- α, α' -dicarbonsäure und α -Ecgonin, welche sämtlich in β -Stellung kein Carboxyl führen⁶⁾. (Eine Ausnahmestellung unter den β -Aminosäuren nehmen Arecaidin (*N*-Methyltetrahydronicotinsäure), dessen Reducionsproduct, das Dihydroarecaidin⁷⁾, und die *N*-Methyleincholoiponsäure⁸⁾ ein.)

Bei der Aufspaltung des Amidjodmethylats der Pentamethylpyrrolidincarbonsäure durch die theoretische Menge verdünnten Alkalis auf dem Wasserbade entsteht ein Körper, der ohne Zweifel als das Amid der γ -Dimethylamino- α -isopropyliden-*iso*-capronsäure anzusehen ist.

Der Process nimmt folgenden Verlauf:



Das Jodmethylat des neu entstandenen Amids mit offener Kette, in welchem nunmehr Stickstoff und Carbonyl zu einander nur noch in

¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 591 und 2065 [1902].

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 28, 3271 [1895] und 31, 1534 [1898].

³⁾ Derselbe, diese Berichte 29, 2116 [1896].

⁴⁾ Einhorn und Tahara, diese Berichte 26, 324 [1893], sowie Friedländer, diese Berichte 26, 1482 [1893].

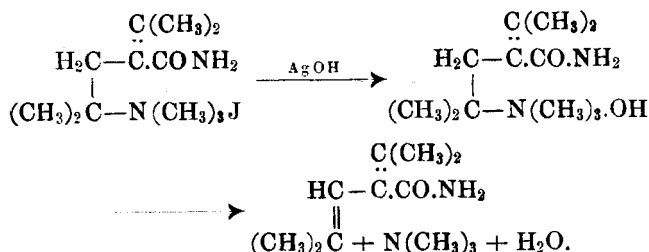
⁵⁾ Piccinini, Gazz. chim. ital. 29, II, 104 [1899]. Chem. Centralblatt 1899, II, 808.

⁶⁾ R. Willstätter, diese Berichte 33, 1165 [1900]; 35, 2070 und 2073 [1902]; 29, 389 und 2116 [1896].

⁷⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 729 [1897].

⁸⁾ Skrapu, Monatsh. f. Chem. 21, 879 [1900].

γ -Stellung sich befinden, ist dagegen beständig gegenüber verdünnten Alkalien. Durch feuchtes Silberoxyd kann man aber in bekannter Weise die Ammoniumbase darstellen, die bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und das Amid der α -Isopropylidenbrenzterebinsäure oder α, β -Diisopropylidenpropionsäure zerfällt:

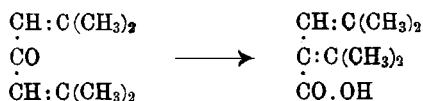


Leider haben wir uns vergeblich bemüht, die Säure selbst hieraus durch Verseifung zu gewinnen, weil einerseits das Amid auffallend schwer verseifbar, andererseits aber wegen der Doppelbindungen einigermaassen empfindlich ist¹⁾.

3. Beim trocknen Erhitzen verhalten sich Pyrrolidin- α -carbonsäuren analog einigen fetten α -Amidosäuren, indem sie unter Kohlensäureverlust in die ihnen zu Grunde liegenden Basen, die Pyrrolidine, übergehen. So giebt Hygrinsäure *N*-Methylpyrrolidin²⁾ und Pyrrolidin- α -carbonsäure Pyrrolidin, bezw. deren Carbamate³⁾.

Gänzlich verschieden hiervon ist der Process, der sich beim Erhitzen unserer Pyrrolidin- β -carbonsäuren abspielt, und der uns bei

¹⁾ Die Säure interessirte uns besonders aus dem Grunde, weil sie in einer eigenthümlichen Beziehung zum Phoron steht, welches das Ausgangsmaterial für die gesammte Klasse der besprochenen Verbindungen bildet. Im Verlaufe der grossen Zahl von Umwandlungen, die vom Phoron zur Diisopropylidenpropionsäure führt und die unter Auslassung der Zwischenglieder dem Schema:



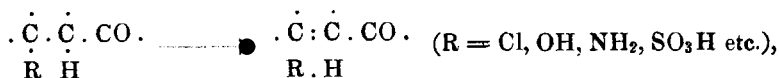
entspricht, hat nämlich eine interessante Umstellung von Atomgruppen stattgefunden: Das Carbonyl, im Phoron zwischen zwei Isobutylidengruppen befindlich, hat in der Säure seinen Platz mit einer der beiden Gruppen vertauscht und findet sich nunmehr ausserhalb derselben als Carboxyl wieder vor.

²⁾ Liebermann und Cybulski, diese Berichte 28, 578 [1895].

³⁾ R. Willstätter, Ann. d. Chem. 326, 106 [1902].

seinem glatten und durchsichtigen Verlauf vorbildlich für alle Pyrrolidin- und Piperidin- β -Carbonsäuren zu sein scheint.

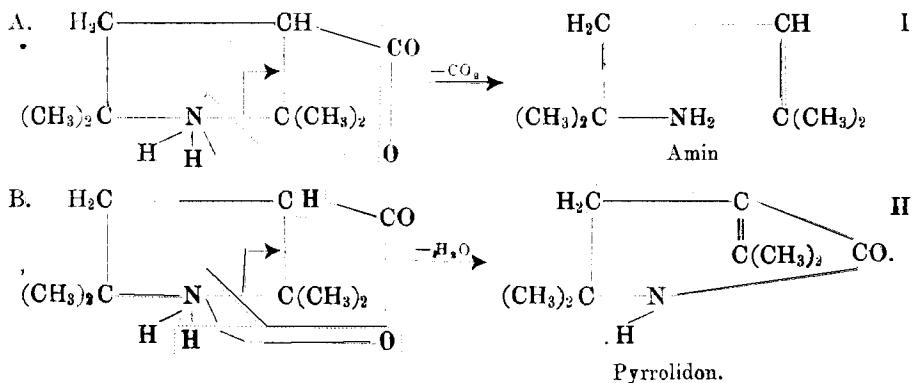
Die Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäure liefert nämlich im wesentlichen zwei Körper, von denen der Eine, eine primäre Base mit offener Kette, durch Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure, der Andere, der die Eigenschaft eines cyclischen Lactams zeigt, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus der Säure hervorgeht. Beide enthalten eine ungesättigte Bindung, deren Lage dadurch gekennzeichnet ist, dass aus ihnen bei der Oxydation mit Permanganat Aceton abgespalten wird. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass im allgemeinen β -substituierte Carbonylverbindungen beim Erhitzen, besonders leicht im Sinne des Schemas:



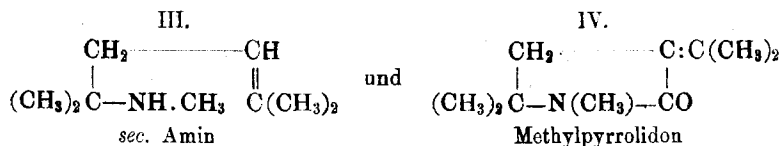
zerfallen¹⁾, kann man die Zersetzung der Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäure durch Hitze, und zwar am besten unter Zugrundelegung der Ammoniumsalzformel²⁾, folgendermaassen deuten, wobei die Aufspaltung des Ringes unter Bildung einer ungesättigten Gruppe derjenigen der Jodmethylatreaction principiell vollkommen gleich verläuft:

¹⁾ Vergl. speciell R. Willstätter, Ueber Betaïne, diese Berichte 35, 584 [1902].

²⁾ Für diese Formulierung unserer Säuren, die auch R. Willstätter Aminosäuren im allgemeinen zuzuschreiben geneigt ist (diese Berichte 35, 589 [1902]), spricht folgender Versuch: Tetramethyl- und Pentamethyl-Pyrrolidin-carbonsäure unterscheiden sich von einander dadurch, dass Erstere secundären, Letztere aber methylirten, tertiären Stickstoff enthält. Diese wird durch Permanganatlösung in der Kälte in freiem Zustand sofort oxydirt, indem das Methyl angegriffen wird; jene aber ist beständig. Das spricht scheinbar gegen die Ammoniumsalzform, weil nur an freien Amingruppen mit dreiwertigem Stickstoff befindliche Methylgruppen angegriffen werden, während sie in der fünfwerthigen Ammoniumform (wenigstens eine Zeit lang) beständig sind; es erklärt sich indessen dadurch, dass selbst aus reinen Permanganatlösungen durch Oxydation von Staubtheilchen etc. leicht Spuren von Alkali frei werden, die dann die Lösung der Ammoniumbindung einleiten. Setzt man aber vorher nur eine kleine Menge sehr verdünnter 2-procent. Essigsäure zu, so findet eine sofortige Entfärbung nicht mehr statt, selbst wenn die Menge der Essigsäure derjenigen der Amidosäure noch lange nicht entspricht. Die vorhandene Essigsäure hält also die Bildung freien Alkalis eine Zeit lang auf, und dann wird die Aminosäure, weil sie eben Ammoniumsalz ist, durch Permanganat nicht sofort oxydirt.



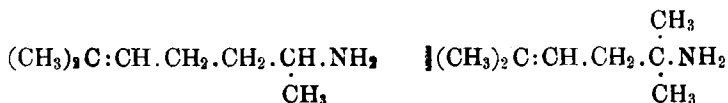
Ganz analog vollzieht sich die Zersetzung der *N*- α , α' -Pentamethylpyrrolidin- β -carbonsäure, wobei die entsprechenden *N*-methylirten Körper:



erhalten werden, die in ihren Eigenschaften sich vollkommen an die obigen Verbindungen anlehnen.

Die beiden so gewonnenen Amine, deren primäre, bzw. secundäre Natur an ihrem Verhalten zu salpetriger Säure deutlich erkennbar ist, sind somit anzusprechen als Amino-5-dimethyl-2.5-hexen-2 (I) und Methylamino-5-dimethyl-2.5-hexen-2 (III).

Ersteres ist isomer und nahe²⁾ verwandt mit einer Base, die Wallach¹⁾ durch Reduction des Methylheptonoxims gewonnen hat:



Wallach's Base, Sdp. 166—167°,

unsere Base, Sdp. 150°.

Es unterscheidet sich von dieser durch die Lage der Doppelbindung und dadurch, dass seine Kohlenstoffkette mehr verzweigt ist; dementsprechend zeigt es einen um 16—17° niedrigeren Siedepunkt.

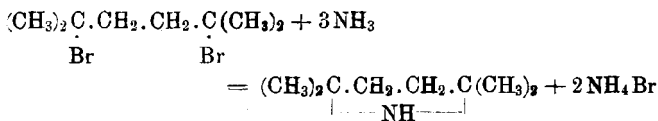
Beide Basen addiren 1 Mol.-Gewicht Brom; bei der Einwirkung von Natronlauge giebt das Dibromid der Wallach'schen Base eine

¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 25.

bromfreie, ringförmige Base $C_8H_{15}N$, die entweder ein Pyrrolidin- oder ein Piperidin-Derivat ist¹⁾.

Das Dibromid unserer Base erleidet bei der Behandlung mit Alkali ebenfalls Ringschluss, doch verläuft dieser Process durchaus nicht einheitlich und keineswegs so glatt wie bei der Base von Wallach, indem das zweite Bromatom ziemlich fest sitzt. Destillirt man das Reactionsproduct aber wiederholt über festem Kali, so wird schliesslich das Brom herausgenommen, und man erhält eine Reihe von Basen,

¹⁾ Ich halte es nicht nur im Hinblick auf die beachtenswerthen Versuche R. Willstätter's (diese Berichte 35, 365 [1902]) über die Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins, sondern auch aus sterischen Gründen (*gem*-Dimethylgruppen) für wahrscheinlich, dass die Base Wallach's einen fünf-gliedrigen Ring enthält. Wir haben nämlich im Anschluss an unsere oben mitgetheilten Resultate versucht, das noch unbekannte Tetramethylpyrrolidin, das wir anfangs in der Base vom Sdp. 150° unter den Händen zu haben glaubten, synthetisch darzustellen, indem wir das von Zelinsky (diese Berichte 35, 2139 [1902]) beschriebene Dibromid des Dimethyl-(2.5)-hexandiols-(2.5) mit starkem, alkoholischem Ammoniak 8 Stunden lang auf 100° erhitzten (bei niedrigerer Temperatur findet keine Einwirkung statt). Die Reaction sollte nach der Gleichung

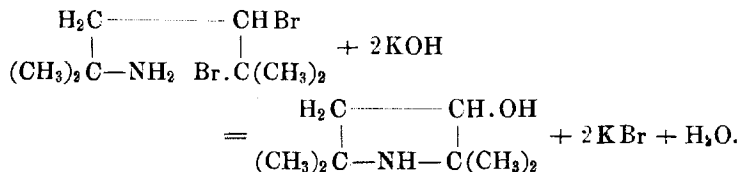


verlaufen. In Wirklichkeit erhält man nur in ganz untergeordneter Menge eine in filzigen Nadeln krystallisirende, permanganatbeständige Base von intensiv narkotischem Geruch, die vollkommen verschieden von der Base vom Sdp. 150° und vermuthlich das erwartete Tetramethylpyrrolidin ist. Der grösste Theil des Dibromids wird aber in Folge einer »*Ausweichreaction*« in Diisocrotyl, $(CH_3)_2C:CH:CH:C(CH_3)_2$, verwandelt, indem das Ammoniak lediglich Bromwasserstoff-entziehend wirkt, ohne selbst an das Molekül heranzutreten. Es ist somit die Gruppierung $CH_3 \cdot \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} \cdot C$, mit der sich der Amin-

rest schwer verkettet; derselbe wird also auch bei der von Wallach beobachteten Reaction dasjenige Bromatom vorziehen, das nicht an dieser Gruppe haftet, wenn ihm die Wahl zwischen einem Fünf- und einem Sechs-Ring freisteht. Auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin, das ebenfalls zwei *gem*-Dimethylgruppen enthält, handelt es sich offenbar um etwas Aehnliches, da auch hier keine Substitution von Bromatomen durch Ammoniakreste stattfindet, sondern ausschliesslich Entnahme von Bromwasserstoff (der später erfolgende Eintritt von Ammoniak in das Molekül hat nach meiner Auffassung (siehe diese Berichte 33, 921 [1900]) des Processes hiermit nichts zu thun).

Pauly.

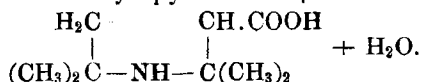
unter denen wir mit Sicherheit das von Pauly und Böhmi¹⁾ beschriebene β -Hydroxytetramethylpyrrolidin wiedererkennen konnten. Daneben scheint auch Tetramethylpyrrolin vorhanden zu sein. Die Reaction verläuft also zum Theil wie folgt:



Von den beiden erhaltenen α -Pyrrolidonen (s. o.) ist besonders zu bemerken, dass sie verseifenden Mitteln gegenüber eine ähnliche Beständigkeit zeigen, wie dies R. Willstätter²⁾ an der Ecgoninsäure, sowie J. Tafel und M. Stern³⁾ an dem Isopropylpyrrolidon beobachtet haben. Diese Neigung zur Ringform, die substituirte Pyrrolidone im Gegensatz zu dem verseifbaren, einfachsten Pyrrolidon zeigen, erinnert lebhaft an die methylirten Bersteinsäuren, deren Anhydride um so beständiger sind, je mehr Methylgruppen sie enthalten, während das Bersteinsäureanhydrid selbst leicht verseifbar ist.

Experimenteller Theil.

α, α' -Tetramethyl-pyrrolidin- β -carbonsäure,



Je 40 g Tetramethylpyrrolidincarbonamid⁴⁾ werden durch dreistündiges Erhitzen mit 50 ccm rauchender Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) auf 130° verseift und der mit Krystallnadeln durchsetzte Rohrinhalt zur Entfernung von Salzsäure bei vermindertem Druck zur vollkommenen Trockne eingedampft. Zur Gewinnung der freien Säure in reinem Zustande haben wir anfangs den Umweg über den unten beschriebenen Methyl ester gewählt, der durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler verseift wurde; beim Eindampfen der wässrigen Lösung krystallisirte die Säure rein aus. Einfacher ist es, das staubtrockne Salzgemisch mit ca. 200 ccm Wasser aufzunehmen und so lange mit überschüssigem Bleioxyd vorsichtig und unter stetem

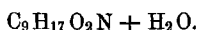
¹⁾ loc. cit. ²⁾ Ann. d. Chem. 326, 80 [1902].

³⁾ Diese Berichte 33, 2234 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2008 [1899]. Einen Theil des als Ausgangsmaterial dienenden Phorons verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Merling in Höchst.

Umrühren zu kochen, bis der auftretende Ammoniakgeruch verschwunden ist. Das Bleioxyd wird dann von der Flüssigkeit getrennt und einige Male ausgekocht, die Filtrate vereinigt, durch einige Blasen Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt die Säure in prismatischen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht (ca. 1 : 2), in Alkohol bedeutend schwerer löslich sind und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute ca. 30 g.

0.6940 g Sbst. verloren 0.0658 g H₂O bei 105°. — 0.1912 g Sbst. (krystallwasserhaltig, aus dem Methylester): 0.4004 g CO₂, 0.1738 g H₂O. — 0.2310 g Sbst.: 0.4832 g CO₂, 0.2115 g H₂O. — 0.308 g Sbst.: 19.2 ccm N (11°, 766 mm).



Ber. H₂O 9.52, C 57.05, H 10.12, N 7.42.

Gef. » 9.34, » 57.11, 57.05, » 10.09, 10.17, » 7.48.

Die Säure ist permanganatbeständig. Ihre wässrigen Lösungen reagiren gegen die meisten Indicatoren neutral (s. o. Anm.).

Das Chlorhydrat bildet wasserfreie Krystallnadeln aus Wasser, worin dieselben ziemlich leicht löslich sind. Es zersetzt sich gegen 234°.

0.3508 g Sbst.: 0.2386 g AgCl. — 0.2030 g Sbst.: 0.3690 g CO₂, 0.1595 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.1485 g H₂O. — 0.8537 g Sbst.: 7.6 ccm $\frac{n}{2}$ -HCl (Kjeldahl).

C₉H₁₇O₂N.HCl. Ber. C 52.04, H 8.67, N 6.74, Cl 17.13.

Gef. » 52.21, 52.22, » 8.72, 8.85, » 6.25, » 16.90.

Das Platindoppelsalz, [C₉H₁₇NO₂]₂H₂PtCl₆, dem Kaliumbichromat ähnliche Krystalle. Das krystallwasserfreie Salz ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; es zersetzt sich bei 216°.

0.2090 g Sbst.: 0.0538 g Pt. — 0.3227 g Sbst.: 0.08375 g Pt.

Ber. Pt 25.91. Gef. Pt 25.74, 25.93.

Spielend löslich in Wasser und wenig charakteristisch ist das in gelben Nadeln krystallisirende Goldsalz,

Der Methylester, (C₈H₁₆N)CO₂CH₃, in üblicher Weise durch Esterification mit Methylalkohol und gasförmiger Salzsäure in der Wärme bereitet, wird in der beim Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylester früher beschriebenen Weise (diese Berichte 32, 2013 [1899]) isolirt. Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 206° (corr.) unter 760 mm Druck constant destillirt. $d^{24} = 0.958$.

0.2145 g Sbst.: 0.5077 g CO₂, 0.1990 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.1645 g H₂O.

C₁₀H₁₉O₂N. Ber. C 64.78, H 10.36,

Gef. » 64.55, 64.54, » 10.30, 10.37.

Der Ester reagirt alkalisch; er ist mit Wasser- und Aether-Dämpfen stark flüchtig. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, aber schwer löslich in Wasser. Er erstarrt nicht bei -20° .

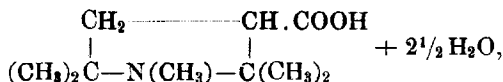
Der Aethylester siedet bei 217° (corr.) unter 748 mm Druck.

0.1902 g Sbst.: 0.4620 g CO_2 , 0.1844 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 66.26, H 10.65.

Gef. » 66.15, » 10.76.

N. α , α' -Pentamethyl-pyrrolidin- β -carbonsäure,



entsteht aus dem von Pauly und Rossbach¹⁾ beschriebenen *N*-Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid analog der nicht methylirten Säure. Die Säure krystallisirt aus concentrirten, wässrigen Lösungen aus, wenn man dieselben über Schwefelsäure im Vacuum stehen lässt. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, auch löslich in Alkohol, und bildet bei der Krystallisation längliche, häufig zwillingsartig verwachsene, dünne Tafeln, die bei 129° schmelzen. Sie enthält nicht leicht genau zu bestimmendes Krystallwasser, weil beim Trocknen bei 100° stets ein kleiner Theil der Säure sich mit verflüchtigt. Eine im Vacuum bei 35° ausgeführte Trockenbestimmung ergab in Uebereinstimmung mit Elementaranalysen der krystallwasserhaltigen Säure einen Wassergehalt von $2\frac{1}{2}$ Molekülen.

0.2328 g Sbst. verloren bei 35° im Vacuum 0.0448 g H_2O . — 0.2867 g Sbst.: 0.4520 g CO_2 , 0.2262 g H_2O . — 0.2875 g Sbst.: 0.5492 g CO_2 , 0.2732 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 19.54, C 52.11, H 10.53.

Gef. » 19.24, » 52.09, 52.10, » 10.60, 10.54.

Bei 105° getrocknete, wasserfreie Säure ergab:

0.1632 g Sbst.: 0.3869 g CO_2 , 0.1555 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 11.8 ccm N (17° , 766 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 64.79, H 10.36, N 7.58.

Gef. » 64.62, » 10.53, » 7.68.

In schwefelsaurer Lösung ist die Säure kürzere Zeit vollkommen permanganatbeständig, allmählich findet aber Oxydation statt. Sie vermag weder frisch gefälltes Kupfer-Oxyd noch -Hydroxyd aufzulösen; löst man sie aber in Kalilauge und übersättigt die Lösung mit festem Aetzkali, so scheidet sich ein Kaliumsalz als zähflüssiges Oel ab.

Das Chlorhydrat der Säure bildet prismatische, zu Büscheln angeordnete Krystalle mit abgestumpften Ecken. Es enthält, aus

¹⁾ Diese Berichte 32, 2010 [1889].

Wasser, worin es sich leicht löst, krystallisirt, kein gebundenes Wasser und schmilzt bei 256° unter Zersetzung.

0.3582 g Sbst.: 0.231 g AgCl. — 0.223 g Sbst.: 0.4425 g CO₂, 0.1785 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₀H₁₉O₂N.HCl. Ber. C 54.13, H 9.12, N 6.33, Cl 15.99.

Gef. » 54.08, » 8.88, » 6.08, » 15.95.

Das Platindoppelsalz, [C₁₀H₁₉NO₂]₂H₂PtCl₆ + 1½ H₂O, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als in heissem (Löslichkeit 1:2). Compacte, orangerothe Krystalle vom Schmp. 197—198° (u. Z.), die sich auch in kochendem Alkohol lösen.

0.3592 g Sbst. verloren bei 105°: 0.013 g H₂O. — 0.3592 g Sbst.: 0.0862 g Pt.

Ber. 1½ H₂O 3.34, Pt 24.15.

Gef. » 3.61, » 24.00.

Der Methylester, (C₉H₁₈N)COOCH₃, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von unangenehm narcotischem Geruch, die bei 218° (corr.) siedet. Schwer löslich in Wasser, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

0.1587 g Sbst.: 0.3866 g CO₂, 0.1525 g H₂O.

C₁₁H₂₁O₂N. Ber. C 66.25, H 10.64.

Gef. » 66.35, » 10.52.

Das Jodhydrat des Methylesters bildet sich, wenn man den Methylester der Tetramethylpyrrolidincarbonensäure, in der vierfachen Menge Aether gelöst, mit der entsprechenden Menge Jodmethyl behandelt. Im Verlaufe von 14 Tagen schieden sich Krystallwarzen ab, die aus wenig heissem Alkohol umgelöst wurden. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in heissem Essigester. Schmp. 192° unter Zersetzung.

0.2862 g Sbst.: 0.2036 g AgJ.

C₁₁H₂₁O₂N.HJ. Ber. J 38.78. Gef. J 38.43.

Der Aethylester der Pentamethylpyrrolidincarbonensäure gleicht dem Methylester vollkommen. Er siedet bei 227° (corr.) unter 760 mm Druck, bei 108—109° unter 14 mm Druck (Bad 120°); spec. Gewicht 0.955 bei 15°.

0.2188 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.2135 g H₂O.

C₁₂H₂₃O₂N. Ber. C 67.52, H 10.90.

Gef. » 67.32, » 10.86.

Unter gewöhnlichem Druck destillirter Ester zeigt beim Aufbewahren geringe Krystallausscheidung (Betain?).

Eine pharmakodynamische Prüfung der Tetramethyl- und Pentamethyl-Pyrrolidincarbonensäure verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Hildebrandt in Greifswald. Hiernach zeigen beide Säuren

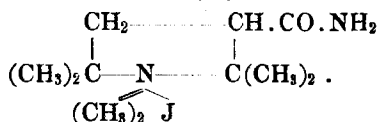
»ebenso wie das früher (Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 44, 315) untersuchte Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid und sein Reducionsproduct nur geringe Giftwirkung, indem erst Dosen von 0.05 g bei weissen Mäusen einen allmählich sich entwickelnden Lähmungszustand herbeiführen. Dabei hat die am Stickstoff methylierte Säure eine intensivere Wirkung, was an die analogen Verhältnisse in der Piperidinreihe erinnert — *N*-Methylpiperidin ist stärker wirksam als Piperidin«.

Dies widerspricht direct der diesbezüglichen Bemerkung P. Friedländer's (Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1897—1900, S. 699, letzte Zeile).

In Bezug auf ihren Geschmack¹⁾ sind unsere Pyrrolidin- β -carbonsäuren im Gegensatz zu der stark süß schmeckenden Pyrrolidin- α -carbonsäure wirkungslos, nur hinterlässt die am Stickstoff methylierte Pentamethylsäure einen schwach bitteren Nachgeschmack.

Abbau der Pentamethylpyrrolidincarbonsäure durch erschöpfende Methylierung.

Jodmethylat des Pentamethylpyrrolidincarbonsäureamids.



Da es zweckmässig ist, vor der Jodmethylanlagerung das Carboxyl der Amidosäure an irgend eine neutralisirende Gruppe zu binden, so haben wir für unsere Versuche deren Amid gewählt, welches als Ausgangskörper für die Gewinnung der Säure am leichtesten zugänglich ist. 50 g *N*, α , α' -Pentamethylpyrrolidincarbonsäureamid wurden in einem Gemisch von 50 g Jodmethyl und 120 g Holzgeist gelöst, und die Lösung in geschlossenen Röhren vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Das in Holzgeist schwer lösliche Jodmethylat schied sich so gut wie vollständig aus, die Mutterlauge enthielt nur noch geringe Mengen der Substanz. Gesamtausbeute 80 g. Das Salz ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als in heissem (Löslichkeit 1:5) und krystallisirt daraus in dünnen, flachen, prismatischen Nadeln. Es zersetzt sich bei 255°.

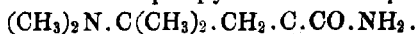
0.2528 g Sbst.: 0.3757 g CO₂, 0.1727 g H₂O. — 0.633 g Sbst.: 0.4566 g AgJ. — 0.2195 g Sbst.: 16.5 ccm N (17.5°, 752.5 mm).

C₁₁H₂₄O₂NJ. Ber. C 40.35, H 7.41, N 8.58, J 38.77.
Gef. » 40.51, » 7.59, » 8.65, » 38.97.

¹⁾ Vergl. Emil Fischer, diese Berichte 35, 2662 [1902], Anm.

Spaltung des Jodmethylates durch verdünnte Kalilauge.

γ -Dimethylamino- α -isopropyliden-*iso*-capronsäureamid,



Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Jodmethylat in der fünffachen Menge Wasser wurde mit der theoretischen Menge Kalihydrat (1 Mol.-Gew.) versetzt und eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht. (Kürzeres Kochen mit Kaliumcarbonatlösung führte keine Spaltung herbei.) Auf Zusatz von festem Kalihydrat schied sich aus der abgekühlten Lösung das neuentstandene Aminosäureamid grösstentheils krystallinisch ab. Dasselbe wurde in Aether gelöst, über Kalistücken getrocknet und aus einem Anschütz'schen Destillirkolben für feste Körper im Vacuum fractionirt. Hierbei siedete der Körper grösstentheils bei 170° unter 13 mm Druck (Bad 180°). Zur Analyse wurde derselbe noch einmal aus Aether umgelöst. Schmp. 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und hygroskopisch.

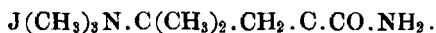
0.2248 g Sbst.: 0.5513 g CO₂, 0.2315 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 25.8 ccm N (15°, 760 mm).

C₁₁H₂₂ON₂. Ber. C 66.55, H 11.20, N 14.20.

Gef. » 66.81, » 11.44, » 14.48.

Das Amid addirt in bromwasserstoffsaurer Lösung 2 Atome Brom (durch Titration mit einer *n*-Bromlösung bestimmt) unter Bildung eines in farblosen Nadelchen krystallisirenden, schwer löslichen Dibrombromhydrates. Es ist permanganatunbeständig und liefert mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Doppelsalze.

Jodmethylat des γ -Dimethylamino- α -isopropyliden-*iso*-capronamids,



50 g des obigen Amids wurden in der dreifachen Menge heissen Benzols gelöst und nach dem Erkalten mit 30 g Jodmethyl versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Jodmethylat in feinen Krystallen aus. Es ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol — der sich zum Umlösen der Substanz eignet — löslich. Gut ausgebildete, prismatische Krystalle vom Schmp. 184°.

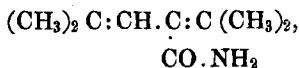
0.2419 g Sbst.: 0.1660 g AgJ.

Ber. J 37.11. Gef. J 37.08.

Zur Umwandlung in die Ammoniumbase wurden 37 g Jodmethylat in 100 ccm heissen Wassers gelöst und auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Silberoxyd, das aus 20 g Silbernitrat gewonnen

war, digerirt. Es resultirte eine stark alkalische Flüssigkeit, die, vom Silberoxyd befreit, eingedampft wurde und einen farblosen Syrup hinterliess. Beim Erhitzen in einem Fractionirkolben begann Letzterer, neben Wasser Trimethylamin (als Platinsalz analysirt) abzuspalten, ein Process, der bei 140° seinen Höhepunkt erreichte.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde das zurückbleibende Oel im Vacuum überdestillirt und durch wiederholte Fractionirung gereinigt. Das entstandene Diisopropylidenpropionsäureamid,



destillirt unter 14 mm Druck bei 142—145° (Bad 150—155°). Das farblose Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer ranzig riechenden Masse von wachsartiger Consistenz, an der Oberfläche kleine, flache Mulden bildend. Schmilzt bei 59°.

Der Körper entfärbt Permanganat und mindestens 2 Mol. Brom, doch findet bei der Einwirkung von Brom neben der Addition alsbald Substitution statt, sodass ein wohldefinirtes Tetrabromid nicht gefasst werden konnte.

0.4049 g Sbst.: 1.0475 g CO₂, 0.359 g H₂O. — 0.251 g Sbst.: 19.1 ccm N (22.5°, 760 mm).

C₉H₁₅ON. Ber. C 70.50, H 9.87, N 9.21.

Gef. » 70.53, » 9.82, » 9.41.

Das Amid ist verseifenden Mitteln gegenüber auffallend resistent. Mehrtägiges Kochen mit concentrirter, wässriger Kalilauge bewirkt eine kaum erkennbare Ammoniakentwicklung; deutlicher wirkt concentrirteste, alcohologische Kalilauge ein. Aber auch hierdurch wurde selbst nach 6-tägigem Kochen der Verseifungsprocess noch nicht vollständig beendet. Eine Untersuchung der Reactionsproducte ergab eine geringe Menge einer farblosen, öligen, — ein käsiges Silbersalz liefernden — ungesättigten Säure. Die Analyse des aus Wasser — worin es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist — mehrfach krystallisirten Salzes stimmte nicht auf die gesuchte Diisopropylidenpropionsäure, sondern gab einen viel zu hohen Silbergehalt (10 pCt. zu viel). In der Hauptsache ist neben der Ammoniakabgabe eine Kohlensäureabspaltung einhergegangen, und das dabei wahrscheinlich intermediär entstandene Diisocrotyl, dessen Geruch deutlich erkennbar war, zu einem colophoniumähnlichen Harze polymerisirt worden. Leider konnten wir andere Verseifungsmethoden nicht mehr probiren, weil die Versuche mit Alkalien alles kostbare Material verschlungen hatte.

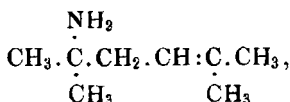
Zersetzung der Pyrrolidin-β-carbonsäuren durch Hitze.

I. Die Tetramethylpyrrolidincarbonensäure. Je 30 g staubtrockne, wasserfreie Säure werden in einem kleinen Fractionirkolben

mit angeschmolzener Vorlage im Metallbade allmählich auf 240—250° erhitzt. Bei etwa 220° beginnt die Zersetzung, die sich durch überdestillirendes Wasser und entweichende Kohlensäure bemerkbar macht. Ein Theil der Reactionsproducte destillirt über, ein Theil bleibt zurück; beide erstarren beim Erkalten.

a) Das Destillat enthält bei richtiger Ausführung des Versuches ausschliesslich neben Wasser das

Amino-5-dimethyl-2.5-hexen-2,



als Carbaminat, zu dessen Bildung die Hälfte der abgespaltenen Kohlensäure in Anspruch genommen wird. Man löst das Salz in wenig Wasser und scheidet durch Eintragen von Kalistücken die freie Base ab. Gut getrocknet, siedet dieselbe constant bei 150° (corr.) unter 760 mm Druck. Sie bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von unangenehm und anhaftendem, jedoch nicht narcotischem Geruche. Mit organischen Lösungsmitteln ist sie leicht mischbar, mit Wasser aber nur in bestimmten Verhältnissen, wobei Erwärmung eintritt. Ansbeute ca. 10 g aus 30 g Säure.

0.1761 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.2165 g H₂O. — 0.259 g Sbst.: 0.7187 g CO₂, 0.3142 g H₂O. — 0.2239 g Sbst.: 21.4 ccm N (17.5°, 767 mm).

C₈H₁₇N. Ber. C 75.47, H 13.50, N 11.03.
Gef. » 75.58, 75.67, » 13.62, 13.47, » 11.21.

Mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren bildet die Base Salze, die sich durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnen.

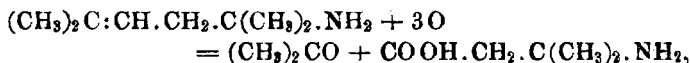
Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten, orangerothen, prismatischen Krystallen mit abgeschnittenen Ecken; Schmp. 172°.

0.2521 g Sbst.: 0.1687 g Pt. — 0.222 g Sbst.: 0.1476 g Pt.

[C₈H₁₇N]₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.11, 29.30.

Phosphormolybdänsäure fällt die Base als eigelben, Sublimat in salzsaurer Lösung als weissen, flockigen Niederschlag. Das Pikrat ist ziemlich schwer löslich.

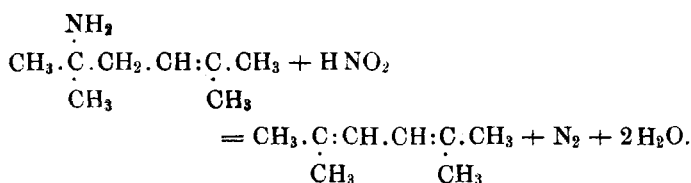
In schwefelsaurer Lösung wird die Base durch Kaliumpermanganat sofort oxydirt; hierbei werden zufolge einer titrimetrischen Bestimmung genau drei Atome Sauerstoff verbraucht. Somit dürfte die Oxydation folgendermaassen verlaufen:



und als Abbaukörper müssten Aceton und β -Aminoisovaleriansäure auftreten. In der That konnte Ersteres ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden.

Salpetrige Säure ruft in Lösungen der Base lebhaftere Stickstoffentwicklung hervor unter Abscheidung eines Oeles, das die Eigenschaften des Diisocrotyls besitzt und kein Nitrosamin ist. (Wir haben in allen Fällen, wo Diisocrotyl auftrat, auf dessen Reindarstellung verzichten müssen, weil bei den kleinen Mengen und der starken Neigung des Diolefins zur Polymerisation ein constanter Siedepunkt nicht zu erzielen war).

Der Vorgang lässt sich wiedergeben durch die Gleichung:



Das Verhalten des Aminodimethylhexens gegen trocknen Chlorwasserstoff ist genau dasselbe wie das der isomeren, aus Methylheptenonoxim durch Reduction entstehenden Base Wallach's¹⁾.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Aminodimethylhexens gasförmigen Chlorwasserstoff ein, so erstarrt alsbald der Gefässinhalt in Folge Ausscheidung des federartige Krystalle bildenden Monochlorhydrates. Allmählich verschwinden dieselben aber wieder und die mit Salzsäure gesättigte Lösung scheidet im Verlaufe von 12 Stunden aus Prismen zusammengesetzte Krystallrosetten aus. Im Gegensatz zu dem anfangs ausgefallenen Monochlorhydrat sind diese in kaltem Wasser schwer löslich, werden aber durch Kochen mit Wasser und auch mit Alkohol unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt und büssen damit ihre Schwerlöslichkeit ein. Dies veranlasste uns, die erhaltenen Krystalle, die ein einheitliches Aussehen zeigten, roh zu analysiren, nachdem wir sie durch zweitägiges Aufbewahren über Natronkalk im Vacuum von anhaftender Salzsäure befreit hatten. Das Salz enthält auf ein Mol. Base zwei Mol. Salzsäure.

0.3061 g Sbst.: 0.4298 g AgCl. — 0.3097 g Sbst.: 0.4402 g AgCl (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot 2\text{HCl}$. Ber. Cl 35.43. Gef. Cl 34.7, 35.14.

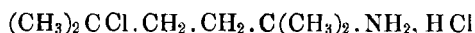
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 21.71.

Das Dichlorhydrat ist, in kaltem Wasser gelöst, gegen Permanganat beständig; kocht man die Lösung aber auf, so wird sie

¹⁾ l. c.

in der Kälte sofort oxydirt, weil sich in Folge der Salzsäure-Abgabe die Doppelbindung zurückbildet.

Das Salz ist also nach einer der beiden Formeln



oder $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$

zusammengesetzt.

Brom wird von der Base in saurer Lösung noch leichter angelagert als Salzsäure, unter Bildung eines Dibromids: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$. Das Bromhydrat desselben, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, wurde dargestellt, indem eine Lösung der Base in wässriger Bromwasserstoffsäure tropfenweise mit einer solchen von Brom bekannten Gehaltes versetzt wurde. Die verbrauchte Menge Brom entsprach genau einem Molekül in Bezug auf ein Mol. Base. Im ersten Moment fiel ein röthliches Perbromid aus, das beim anhaltenden Schütteln bald den schwer löslichen Krystallflittern des farblosen Dibromids Platz machte. Auch dieses Salz konnte wegen seiner Zersetzlichkeit in der Hitze nicht durch Umlösen zur Analyse gereinigt werden. Rohsalz, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet, gab einen um ca. 2 pCt. zu niedrigen Bromgehalt; dennoch kann an der obigen Formel nicht gezweifelt werden.

0.113 g Sbst.: 0.1665 g AgBr. — 0.1465 g Sbst.: 0.216 g BrAg (Carius).
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2 \cdot \text{HBr}$ Ber. Br 65.17. Gef. Br 62.7, 62.74.

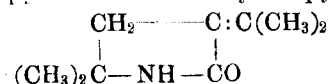
Sodalösung setzt die freie, bromirte Base in der Kälte in weissen Flocken aus wässrigen Lösungen des Bromhydrates in Freiheit, in der Wärme in Gestalt eines schweren Oeles. Durch Behandlung mit Kalilauge geht die flockige Base in ein bromhaltiges Oel über, das durch wiederholte Destillation über Kalistücken schliesslich ganz bromfrei wird. Man erhält ein innerhalb weiter Grenzen siedendes Basengemisch, dessen um 100° siedender Vorlauf den intensiven Geruch des Tetramethylpyrrolins besitzt, welches aber in Folge seiner geringen Menge nicht rein erhalten werden konnte. Von den unter 11 mm Druck destillirten Antheilen erstarrte die von 70—95° übergangende Fraction theilweise an den Wänden des Destillationskolbens eisblumenartig. Das Aussehen der Krystalle liess uns sofort die Anwesenheit des früher von dem Einen von uns beschriebenen β -Hydroxytetramethylpyrrolidins¹⁾ errathen. Zur Isolirung und Identificirung dieser Base wurde die betreffende Fraction in Aceton gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wodurch alsbald das durch seine grosse Schwerlöslichkeit in Aceton ausgezeichnete Chlorhydrat der

¹⁾ Ann. d. Chem. 326, 122 [1902].

vermutheten Base ausfiel. Letzteres wurde dann in sein Benzoyl-derivat, wie früher angegeben, übergeführt, das auf der Zunge das pelzige Gefühl der Anästhesie erzeugte und bei 215° anstatt 216° schmolz. Die Identität mit dem Chlorhydrat des Benzoyloxytetramethylpyrrolidins wurde zum Ueberfluss noch durch die Mischprobe bestätigt.

b) Der bräunliche, in der Kälte glasig erstarrende Destillationsrückstand enthält in der Hauptsache das

β -Isopropyliden- α' -dimethyl- α -pyrrolidon,



Dieses trennt man von dem beigemengten Carbamat eines hochmolekularen, ungesättigten, basischen Körpers, der wegen seiner wenig einladenden Eigenschaften vernachlässigt wurde, durch wiederholtes Auskochen mit Aether, worin es sich löst; nach dessen Verdunstung bleibt es krystallinisch zurück. Zur Reindarstellung ist aber Aether als Lösungsmittel wenig geeignet, weil derselbe immer etwas von dem Carbamat des Begleitkörpers mit aufnimmt und bei der Krystallisation mit ausfallen lässt. Dagegen führt Umlösen aus Wasser rasch zum Ziel. Das Pyrrolidon ist in Wasser kalt schwer, heiss leicht löslich, und bildet glänzende Krystallfitter. Aus Aether erhält man es in sehr schön ausgebildeten, fast quadratischen, dünnen Tafeln mit abgestutzten Ecken. Schmp. 121°. Ausbeute aus 30 g Säure 8–10 g Lactam.

0.1495 g Subst.: 0.3882 g CO₂, 0.133 g H₂O. — 0.2652 g Subst.: 0.685 g CO₂, 0.2359 g H₂O. — 0.2455 g Subst.: 19.6 ccm N (15.5°, 762.5 mm).

C₉H₁₅ON. Ber. C 70.51, H 9.89, N 9.16.
Gef. » 70.76, 70.43, » 9.90, 9.87, » 9.36.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

0.2025 g erhöhten den Siedepunkt von 37.73 g Benzol um 0.09°; 0.3767 g den von 35.31 g Benzol um 0.15°.

Ber. M 153. Gef. M 158, 188.

Die Verbindung ist also monomolekular. Sie löst sich nur in starken, nicht in verdünnten Säuren unter Salzbildung.

Das Chlorhydrat — aus Lösungen des Lactams in concentrirter Salzsäure in feinen Nadeln ausfallend — giebt mit Platin- und Gold-Chlorwasserstoffsäure schwer lösliche Fällungen.

Das Pyrrolidon giebt keine Ketonreaction und verträgt tagelanges Kochen mit starken Alkalilaugen, ohne sich merklich zu lösen.

Bei der Titration mit einer Brom-Schwefelkohlenstoff-Lösung bekannten Gehaltes addirt das Pyrrolidon (in CS₂) genau 1 Mol.-Gew.

Brom unter Bildung eines glänzende Prismen (aus Aether) bildenden Dibromids vom Schmp. 148°.

Durch Permanganat in saurer Lösung wird das Pyrrolidon sofort oxydirt zu Aceton (Jodoformprobe) und einer nicht näher erforschten Substanz.

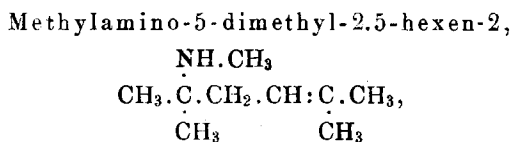
Salpetrige Säure im Ueberschuss erzeugt ein nitrositartiges Oel von grünblauer Farbe.

Ueber die pharmakodynamischen Eigenschaften des Isopropyliden-dimethylpyrrolidons theilt uns Hr. Dr. Hildebrandt in Greifswald mit, dass dasselbe gleich dem Piperidon (cf. C. Jacoby, Nachr. K. Ges. Wiss. Gött. 1902, 313) zur Gruppe der Medullar-Krampfgifte gehört. Bereits eine Dosis von 0.01 g ruft subcutan bei einer Maus heftige Convulsionen hervor, unter denen acut der Tod eintritt.

II. Die Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure.

Der Zersetzungsprocess der methylirten Pentasäure durch Hitze verläuft im Grossen und Ganzen gleich, wie bei der Tetrasäure, nur mit dem Unterschiede, dass man überhaupt kein Nebenproduct erhält, und ein Rückstand im Destillationskolben nicht verbleibt, weil die beiden flüssigen Reactionsproducte bei der Zersetzungstemperatur (250—280°) vollständig überdestilliren. Die Weiterverarbeitung geschah in der Weise, dass das Destillat in etwa der gleichen Menge Wasser gelöst und zur Entfernung gebundener Kohlensäure durch Kalihydrat wieder abgeschieden wurde. Die abgehobene und in ätherischer Lösung gut getrocknete, ölige Schicht zerfällt beim Fractioniren unter Luftdruck in einen von 160—170° und einen von 245—250° siedenden Antheil, die beide flüssig und annähernd gleich gross sind.

a) Ersterer enthält das



welches durch fortgesetzte Fractionirung in Gestalt einer bei 167—168° siedenden, farblosen Flüssigkeit gewonnen wird. Dieselbe besitzt den gleichen unangenehmen Geruch, wie ihr primäres Homologes, und gleicht demselben in jeder Hinsicht. Ihr Carbamat zeichnet sich ebenso, wie ihre meisten übrigen einfachen Salze, durch besonders grosse Leichtlöslichkeit aus; es wird sogar von Aether leicht aufgenommen.

Salpetrige Säure entwickelt keinen Stickstoff, sondern führt zur Abscheidung eines Nitrosamins: gelbes Oel, das die Liebermannsche Reaction giebt.

Brom wandert nicht so rasch an die Doppelbindung, wie bei dem primären Homologen, weil das stets zuerst auftretende Perbromid etwas beständiger ist; doch geht die Umlagerung glatt durch gelindes Erwärmen von Statten. Die Titration ergab auch hier den Verbrauch von genau 1 Mol.-Gew. Brom. Der entstehende Bromkörper ist schwer löslich in Wasser.

0.2064 g Sbst.: 0.5757 g CO₂, 0.2508 g H₂O. — 0.1917 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 760 mm).

C₉H₁₉N. Ber. C 76.47, H 13.57, N 9.96.

Gef. » 76.07, » 13.51, » 10.03.

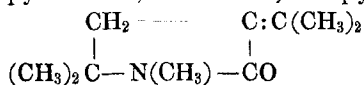
Das Chloroplatinat, [C₉H₁₉N]₂H₂PtCl₆, bildet orangegelbe, salmiakähnliche, federartige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 160°; krystallwasserfrei aus Wasser.

0.2698 g Sbst.: 0.0748 g Pt. — 0.2266 g Sbst.: 0.0616 g Pt.

Ber. Pt 28.15. Gef. Pt 27.73, 28.88.

b) Die zweite Fraction, Sdp. 245—250°, besteht aus dem

β-Isopropyliden-N,α'-trimethyl-α-pyrrolidon,



Farb- und geruchlose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, unter 15 mm Druck bei 127—128° siedend (Bad 146°). Mit organischen Lösungsmitteln mischbar, schwer löslich in Wasser. Löst sich nur in starken Säuren zu Salzen, die durch Wasser zerfallen unter Abscheidung des Pyrrolidons als Oel.

0.2393 g Sbst.: 0.627 g CO₂, 0.2216 g H₂O. — 0.324 g Sbst.: 0.8478 g CO₂, 0.296 g H₂O. — 0.3425 g Sbst.: 25.8 ccm N (22°, 764.5 mm).

C₁₀H₁₇ON. Ber. C 71.77, H 10.27, N 8.39.

Gef. » 71.41, 71.36, » 10.28, 10.19, » 8.59.

Molekulargewicht: 0.9091 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 18.965 g Aether um 0.56°.

Ber. M 169. Gef. M 180.

Die Verbindung gleicht im Uebrigen dem nicht methylylten Pyrrolidon vollkommen: keine Ketonreactionen, beständig gegen Alkalien und unlöslich darin, permanganatunbeständig, addirt genau 1 Mol.-Gew. Brom; mit salpetriger Säure: blaues Nitrosit (?).