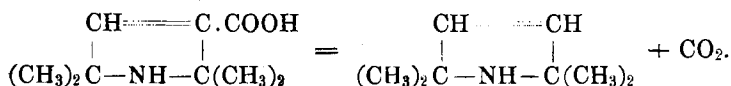


568. H. Pauly und A. Hültenschmidt: Zur Kenntniss
der Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure.

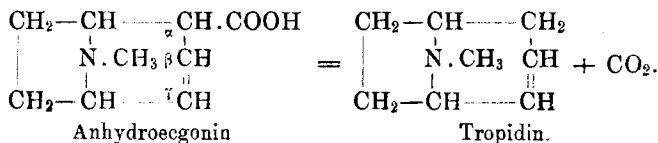
(Eingegangen am 1. October 1903.)

Das charakteristische Verhalten der Pyrrolidin- β -carbonsäuren (siehe die voranstehende Mittheilung) beim Erhitzen veranlasste uns, auch die früher beschriebene¹⁾ Tetramethylpyrrolincarbonsäure hinsichtlich ihrer Zersetzung durch höhere Temperatur zu prüfen. Das Ergebniss war, dass diese Säure, obgleich sie sich nur durch das Vorhandensein einer ungesättigten Bindung und durch das damit verknüpfte Minus von zwei Wasserstoffatomen von der Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäure unterscheidet, einem gänzlich anderen Zerfalle anheimfällt als die letztgenannte Aminosäure. Denn sie erleidet keine glatte Aufspaltung des Ringes, sondern derselbe bleibt erhalten, indem unter Verlust von Kohlensäure das von dem Einen von uns dargestellte Tetramethylpyrrolin resultirt:



Wenngleich dieser Reaction nur ein kleinerer Theil der Säure unterworfen ist — es bilden sich nebenher viel Kohle, Harze und Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe —, so macht sich durch dieselbe doch ein fundamentaler Unterschied zwischen Pyrrolin- und Pyrrolidin- β -Carbonsäuren geltend, der darauf hinausläuft, dass der Ring nicht aufgespalten wird, wenn das carboxylirte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr trägt.

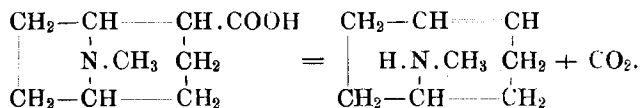
Dies ist besonders bemerkenswerth im Hinblick auf eine für den Zusammenhang zwischen der Gruppe des Atropins und Cocaïns höchst wichtige Reaction, die von Einhorn²⁾ entdeckt wurde. Derselbe fand nämlich, dass Anhydroecgonin sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Tropidin spaltet. Dieser Vorgang verläuft, unter Zugrundelegung der Willstätter'schen Formeln, folgendermaassen:



¹⁾ H. Pauly und J. Rossbach, diese Berichte 32, 2012 [1899].

²⁾ Diese Berichte 23, I, 1338 [1890].

Im vorliegenden Falle glauben wir annehmen zu dürfen, dass — vielleicht unter dem Einflusse der angewandten Salzsäure¹⁾ und der hohen Temperatur — der Kohlensäurespaltung eine Verschiebung der Doppelbindung von β - γ nach α - β vorangegangen ist. Denn nur so gelangt die vorhandene Analogie mit der Pyrrolincarbonsäure zum Ausdruck. Dagegen müsste nach unseren Erfahrungen das um 2 Wasserstoffatome reichere, gesättigte Hydroecgonidin wenigstens theilweise primär in Kohlensäure und das monocyclische Methylaminocyclohepten gespalten werden:



30 g wasserfreier Tetramethylpyrrolincarbonsäure wurden in einem Metallbade so lange auf 290–310° erhitzt, als noch deutliche Kohlensäureentwicklung stattfand. Der stark aufgeblähte, schaumige Kolbenrückstand wurde wiederholt mit angesäuertem Wasser ausgekocht, und die Auszüge mit dem bei der Zersetzung erhaltenen wässrigen Destillate vereinigt. Durch Wasserdampf liess sich das entstandene Pyrrolin aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit abblasen: es wurde unter Salzsäure aufgefangen. Beim Versetzen des von aufschwimmenden, öligen Kohlenwasserstoffen befreiten und eingeeigneten Destillates mit starker Alkalilauge scheidet sich das Basengemisch als Oel ab. Leider hat sich unsere Hoffnung, auf diesem Wege das interessante Tetramethylpyrrolin in grösserer Menge, als früher, rein erhalten zu können, nicht verwirklicht, weil es, wie damals von hochsiedenden Basen, vielleicht Polymerisationsproducten, begleitet war. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als den von 105–120° siedenden Antheil in das charakteristische Platinsalz überzuführen, das genau in seinen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Tetramethylpyrrolin-chloroplatinat übereinstimmte.

0.2068 g Sbst. (bei 105° getrocknet, wasserfrei): 0.0605 g Pt.

$[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 29.33. Gef. Pt 29.25.

¹⁾ Ob man die freien β -Aminosäuren oder ihre Chlorhydrate erhitzt, scheint für den Fall der Kohlensäurespaltung belanglos zu sein, denn wir fanden, dass die Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäuren (vor. Mitth.) in Form ihrer salzsauren Salze bei der Kohlensäurespaltung genau so zerfielen, wie die freien Säuren.