

alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonat versetzt, abfiltriert und zur Trockne gedampft. Durch Umwandlung des beigemengten Kaliumchlorids in Kaliumsulfat und Behandeln mit absol. Alkohol konnte das äthan-sulfonsaure Kalium vom Schmp. 285—286° rein erhalten werden.

Eine abgewogene Menge (0.0844 g) wurde in einem Paraffinbad bei 310° geschmolzen und erlitt dabei keinen Gewichtsverlust. Das in Nadeln krystallisierende Salz enthält also kein Krystallwasser.

0.1118 g Sbst.: 0.0654 g  $K_2SO_4$ . — 0.1266 g Sbst.: 0.2010 g  $BaSO_4$ .  
 $C_2H_5O_2SK$ . Ber. K 26.38, S 21.63. Gef. K 26.25, S 21.80.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

### 15. N. D. Zelinsky und J. K. Jurjew: Über das Verhalten des Pyrrolidins bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]  
 (Eingegangen am 20. November 1930.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wiesen wir darauf hin, mit welcher Leichtigkeit *N*-Methylpyrrol unter den bei uns üblichen Bedingungen in Gegenwart von Palladium hydriert und das aus ihm gewonnene *N*-Methylpyrrolidin wieder dehydrogenisiert werden kann. Aus dieser Beobachtung erhellte zur Genüge, daß im scharfen Unterschiede zu den isocyclischen 5-gliedrigen Ringen das System des *N*-Methylpyrrolidins überaus leicht die Dehydrogenisations-Katalyse erleidet. Es war von Interesse, auch das Pyrrolidin in dieser Beziehung zu untersuchen.

Ein käufliches Präparat des synthetischen Pyrrols, Sdp. 129—130° (Schuchardt), wurde über das *K*-Pyrrol nach Reynolds<sup>2)</sup> gereinigt. Das zunächst dargestellte *K*-Pyrrol wurde mehrmals in einem Strom trockenen Wasserstoffs mit Petroläther (Sdp. 30—40°) gewaschen, dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet und mit Eis zersetzt. Das so gewonnene, nunmehr chemisch reine Pyrrol-Präparat hatte seinen ursprünglichen unangenehmen Geruch völlig verloren, siedete glatt bei 128.5° (746 mm) und besaß das  $n_D^{20} = 1.5093$ .

Die Hydrogenisierung des Pyrrols wurde in einem 60 cm langen Rohr vom Durchmesser 10 mm ausgeführt, und zwar über Pd-Asbest im Wasserstoff-Strom bei 160° mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen in der Minute. Das als Ergebnis von 4 aufeinander folgenden Überleitungen gewonnene Katalysat wies das  $n_D^{20} = 1.4612$  auf.

Diese Hydrierung des Pyrrols war von einer unbedeutenden  $NH_3$ -Entwicklung begleitet, die auf einen gleichzeitigen Zerfalls-Prozeß des Pyrrols hindeutete. Die gleiche Nebenreaktion wird in größerem Ausmaße beobachtet, wenn man die Hydrierung über Nickel durchführt<sup>3)</sup>.

Das hydrierte Katalysat des Pyrrols ergab folgende Fraktionen: 1. 84 bis 88°,  $n = 1.4448$ ; 2. 88—92°,  $n = 1.4449$ ; 3. 92—100°,  $n = 1.4452$ ; 4. 100 bis 124°,  $n = 1.4651$ . Die ersten 3 Fraktionen wurden wegen der einander sehr ähnlichen Brechungsindices gemeinsam mit verd. Salzsäure behandelt, wonach

<sup>1)</sup> B. 62, 2589 [1929].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 506 [1909].

<sup>3)</sup> Padoa, C. 1906, I 1436; Putochin, B. 55, 2742 [1922].

sich beim Eindampfen der Lösung in geringer Menge das Kondensationsprodukt aus intakt gebliebenem Pyrrol ausschied. Die filtrierte Lösung des salzsauren Pyrrolidins wurde sorgfältig mit Äther gewaschen, auf dem Wasserbade eingengt und mit festem Ätzkali behandelt, wonach das abgeschiedene Pyrrolidin mit Äther ausgezogen wurde. Der Auszug wurde über festem Kali getrocknet und am Vigreuxschen Dephlegmator fraktioniert. In Wasserstoff-Atmosphäre war der Sdp.  $85-86^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1.4390$ ;  $d_4^{20} = 0.8618$ ;  $M_D = 21.70$ . Die Ausbeute an Pyrrolidin betrug über 30% von der in Arbeit genommenen Pyrrol-Menge.

Der Siedepunkt des Pyrrolidins ist nach verschiedenen Autoren: Ciamician und Magniagni<sup>4)</sup>  $82-83^{\circ}$ , Ladenburg<sup>5)</sup>  $85-88^{\circ}$ , Petersen<sup>6)</sup>  $86.5-88^{\circ}$ , Gabriel<sup>7)</sup>  $87.5-88.5^{\circ}$ , Wohl, Schäfer und Thiele<sup>8)</sup>  $87-88^{\circ}$ , Meta de Jong und Wibaut<sup>9)</sup>  $88.5^{\circ}$  bis  $89^{\circ}$ . Das spezif. Gew. für Pyrrolidin-Präparate geben nur Petersen ( $d^{20} = 0.879$ ,  $d^{20} = 0.871$ ) und Gabriel ( $d^{22.5} = 0.8520$ ) an.

Die angeführten Konstanten des Pyrrolidins beweisen, daß es hier noch an der notwendigen Genauigkeit fehlt. Nach dem Vorschlage des einen von uns führte Borissow deshalb Versuche aus, aus denen erhellt, daß als bester Katalysator bei der Reduktion des Pyrrols auf Asbest abgeschiedenes Rhodium zu betrachten ist, welches letzteres die Reduktion bei der niederen Temperatur von  $100^{\circ}$  ermöglicht. Das so gewonnene Pyrrolidin hatte den Sdp.  $86-88^{\circ}$  und den Brechungsindex  $n_D^{21} = 1.3498$ .

Das Pikrat unseres Pyrrolidin-Präparates schmolz  $110-111^{\circ}$ ; Gabriel hat für das gleiche Salz  $111-112^{\circ}$  angegeben.

Um die physikalischen Konstanten des Pyrrolidins mit möglicher Genauigkeit festzustellen, entschloßen wir uns, letzteres auch noch durch Reduktion des Pyrrolins herzustellen. Da die von Knorr und Rabe<sup>10)</sup> erzielte Ausbeute an Pyrrolin (15–20%) uns nicht befriedigte, führten wir die Reduktion des Pyrrols in Gegenwart von Zink-Palladium<sup>11)</sup> aus: In einen 250 ccm fassenden, mit zweihalsigem Vorstoß versehenen Kolben wurden 40 g getrockneten Zink-Palladiums hineingebracht; dann gossen wir soviel Alkohol hinzu, daß ungefähr  $\frac{3}{4}$  des Zink-Palladiums von ihm bedeckt waren. In das vertikale Rohr des Vorstoßes war ein Tropftrichter eingeführt, dessen ausgezogenes Ende bis zum Boden des Kolbens reichte. Damit wurde bezweckt, daß die durch den Trichter zugegossene rauchende Salzsäure das Pyrrol nicht berühren und dementsprechend auch nicht kondensieren konnte. In die seitlichen Hälse des Vorstoßes mündeten ein Rückflußkühler und ein Tropftrichter für das Pyrrol. In den vertikal stehenden Tropftrichter gossen wir 25 ccm Salzsäure und in den Tropftrichter für das Pyrrol 10 g dieser Verbindung, die in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst war.

Nach Zusatz einer geringen Menge Säure zum Zink-Palladium beginnt die Wasserstoff-Entwicklung, wonach man tropfenweise Pyrrol zugiebt, und zwar in solchem Tempo, daß nach dem Hineinbringen von 75 ccm Salzsäure alles Pyrrol zugesetzt ist. Während der Reaktion wird der Kolben mit Wasser gekühlt und oft geschüttelt. Gegen Ende der Reaktion gibt man noch 25 ccm Säure hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade

<sup>4)</sup> B. 18, 2079 [1885].      <sup>5)</sup> B. 20, 442 [1887].      <sup>6)</sup> B. 21, 290 [1888].

<sup>7)</sup> B. 24, 3234 [1891].

<sup>8)</sup> B. 38, 4161 [1905].

<sup>9)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 237 [1930].

<sup>10)</sup> B. 34, 3491 [1901].

<sup>11)</sup> Zelinsky, B. 31, 3203 [1898].

auf 60°. Der Kolbeninhalt wird dann mit einem Überschuß an konz. Kalilauge übergossen und hiernach das Pyrrolin mit Wasserdampf in verd. Salzsäure übergetrieben. Die Ausbeute an reinem Pyrrolin erreichte bei dieser Arbeitsweise 35%. Sdp.<sub>740</sub> 90–90.5°;  $n_D^{22.5} = 1.4650$  und  $d_4^{22.5} = 0.9017$ , demnach  $M_D = 21.15$ , während die Theorie für  $C_4H_7N$  21.75 verlangt. Knorr und Rabe geben für Pyrrolin ein etwas höheres spezif. Gew. an, und zwar  $d_4^{20} = 0.9097$ , während sie für die Refraktion den gleichen Wert ( $n^{20} = 1.4664$ ) fanden, wie wir. Aus diesen Zahlen berechnen sie die Molrefraktion zu 21.02.

Das so gewonnene Pyrrolin wurde im H-Strom in einem kleinen Röhrchen bei 135° über Pd-Asbest geleitet; die Wasserstoff-Aufnahme ging recht lebhaft vor sich, die Refraktion des Katalysats war  $n^{22} = 1.4481$ . Nach einem zweiten Überleiten bei niederer Temperatur (110°) blieb der Brechungsindex fast unverändert ( $n^{22} = 1.4478$ ). Das über Bariumoxyd sorgfältig getrocknete Pyrrolidin wies folgende Konstanten auf: Sdp.<sub>741</sub> 85.5–86.5°;  $d_4^{22.5} = 0.8533$ ;  $n_D^{22.5} = 1.4423$ ;  $M_D = 22.05$  (ber. für  $C_4H_9N$  22.22). Diese Konstanten des Pyrrolidins scheinen der Wirklichkeit am nächsten zu stehen.

#### Dehydrogenisation des Pyrrolidins.

Im vorigen Jahre<sup>12)</sup> zeigten wir, wie leicht *N*-Methyl-pyrrol hydriert und *N*-Methyl-pyrrolidin dehydrogenisiert wird. Es war nun zweifellos von Interesse, auch das Verhalten des Pyrrolidins als eines 5-gliedrigen, nicht isocyclischen Ringes in dieser Hinsicht zu untersuchen. Alle bis jetzt von Zelinsky und seinen Mitarbeitern untersuchten 5-gliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich bei der Dehydrogenisations-Katalyse streng negativ; es war deshalb erforderlich, die Frage nach dem Verhalten des einfachsten 5-gliedrigen heterocyclischen Systems, das im Pyrrolidin vorliegt, zu ergründen.

Das Pyrrolidin wurde mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen pro Minute durch ein mit Pd-Asbest gefülltes Röhrchen bei 300° hindurchgeleitet. Jeder einfallende Pyrrolidin-Tropfen rief eine starke H-Entwicklung hervor. Das gewonnene Katalysat hatte den Brechungsindex  $n_D^{19} = 1.4955$ , während das Ausgangs-Pyrrolidin  $n_D^{22.5} = 1.4423$  aufwies. Bei der Fraktionierung ging das erhaltene Pyrrol bei 129–131° über;  $n_D^{19} = 1.4955$ . Wir hatten somit unzweifelhaft fast reines Pyrrol in unseren Händen.

Somit ist die Dehydrogenisation des Pyrrolidins im Gegensatz zu der des Cyclopentans leicht durchführbar; das 5-gliedrige heterocyclische System des Pyrrolidins unterliegt, analog dem *N*-Methyl-pyrrolidin, der Dehydrogenisations-Katalyse und verhält sich in dieser Beziehung wie das Cyclohexan:  $C_4H_9N \rightleftharpoons C_4H_5N + 2H_2$ .

<sup>12)</sup> B. 62, 2589 [1929].