

Berechnet

31.5

Gefunden

33.6

Die Lösung des neutralen diamidobernsteinsäuren Kalis erzeugt mit allen Schwermetallsalzen Niederschläge. Von diesen ist am meisten charakteristisch die Kupferverbindung. Dieselbe fällt als intensiv ultramarinblaue, flockige Masse aus und wird von Ammoniak, sowie von einem Ueberschuss des Kalisalzes mit tief blauer Farbe gelöst. Das Salz ist in heissem Wasser unlöslich, von Säuren, selbst von Essigsäure wird es zersetzt.

Mit Eisenchlorid erzeugt das neutrale Kalisalz der Amidosäure zunächst eine rothe Lösung, bei weiterem Zusatz tritt ein ockergelber Niederschlag auf, der sich im Ueberschuss des Kalisalzes wieder mit braunrother Farbe auflöst. Aehnlich verhält sich Chromalaun. Seine Lösung wird zunächst nur heller gefärbt, dann fällt ein grünlichweisser Niederschlag aus, welcher sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst.

Die Salze der Diamidobernsteinsäure mit Säuren sind fast noch weniger beständig, als die mit Basen. Erwärmt man die Säure mit der auf das neutrale Salz berechneten Menge 25procentiger Salzsäure, so löst sie sich allerdings auf, verdünnt man aber mit dem 25fachen Volumen Wasser, so fällt bei einigem Stehen etwa die Hälfte der Säure aus.

Salpetrige Säure wirkt auf die Diamidoverbindung, mag sie nun trocken oder in Wasser aufgeschlemmt oder endlich in Säuren gelöst sein, unter stürmischer Gasentwicklung und heftiger Erwärmung ein. Soweit stimmen meine Beobachtungen mit denen Lehrfeld's überein. Dagegen habe ich bisher unter den von letzterem l. c. angegebenen Bedingungen das Auftreten von Weinsäure nicht nachweisen können. Ich werde diese Versuche mit frischem Material fortsetzen.

60. Julius Tafel: Ueber die γ -Amidovaleriansäure. II.

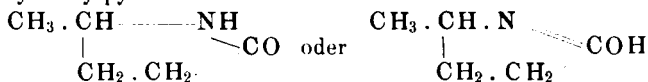
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In meiner ersten Mittheilung über die γ -Amidovaleriansäure¹⁾ habe ich eine Verbindung beschrieben, welche beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht, indem aus letzterer ein Molekül Wasser austritt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2414.

Ich hielt es schon damals für wahrscheinlich, dass dieses Anhydrid ein Oxymethylpyrrolidin sei und eine der Formeln



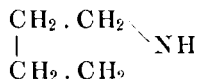
besitze.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, schien es geboten, durch Reduction des Körpers ein sauerstofffreies Derivat darzustellen.

Das bisher zu solchen Zwecken einzig mit Erfolg angewendete Mittel der Zinkstaubdestillation ergab hier zu geringe Ausbeuten; ich war daher genöthigt, mich nach einem anderen umzusehen und fand ein solches in der Reduction mit Natrium in siedender, alkoholischer Lösung.

Wird die Lösung des Anhydrids in Aethylalkohol mit Natrium gekocht, so tritt ein äusserst charakteristischer, betäubender Geruch auf. Es gelang mir aber nur unter Anwendung des höher siedenden Amylalkohols eine zufriedenstellende Ausbeute des reducirten Körpers zu erzielen.

Derselbe ist den Eigenschaften, wie der Analyse gemäss, ein Methylpyrrolidin der Form



damit erscheint die Auffassung des γ -Amidovaleriansäureanhydrids als Pyrrolidinderivat erwiesen. Ob in ihm die Laktim oder Laktambindung vorhanden ist, habe ich noch nicht festgestellt.

Die Anwendung der Ladenburg'schen Reductionsmethode zur Eliminirung des Sauerstoffs scheint nicht allein in der Pyrrolreihe, sondern auch in der Pyridin und Chinolinreihe allgemein durchführbar zu sein, denn nach den Versuchen der HHrn. L. Knorr und C. Klotz¹⁾, welche dieselben im hiesigen Laboratorium mit meinem Einverständniss angestellt haben, lassen sich auf diesem Wege aus Oxylepidin, Methyllepidon und Carbostyryl sauerstofffreie Basen gewinnen.

Methylpyrrolidin. — 6 g Oxymethylpyrrolidin wurden in 150 g Amylalkohol gelöst, am Rückflusskühler gekocht und so lange Natrium²⁾ in nicht sehr kleinen Portionen eingetragen, als noch lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar war; die entweichenden Gase wurden durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, welche geringe Mengen mitgeführter Basen zurückhält. Löste sich das Natrium nur mehr

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3299.

²⁾ Das geschmolzene Metall sinkt im Amylalkohol unter, was leicht ein Springen des Glasgefässes zur Folge hat. Man vermeidet dies, wenn man den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergl. von directer Berührung mit dem Metall schützt.

ganz langsam, so wurden noch 70 g Amylalkohol in mehreren Portionen zugegeben. Die Reduction nahm etwas über 3 Stunden in Anspruch. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen, es scheidet sich zuerst das Natriumamylat als wachsartige Masse aus, löst sich aber rasch unter Zersetzung wieder auf. Wird die Lösung direct destillirt, so geht neben Amylalkohol und Wasser ein stark alkalisch reagirender Körper über. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach kräftigem Schütteln der Amylalkohol abgehoben.

Die saure Flüssigkeit wurde mit der zum Waschen der entwichenen Gase verwendeten vereinigt und auf ca. 100 ccm abgedampft. Nach genauer Neutralisation wurde dann im Vacuum der Rest des Wassers übergetrieben, das zurückbleibende, braune Salzgemisch in wenig Wasser gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Kali destillirt. Das Destillat wurde mit viel Baryumoxyd einige Zeit stehen gelassen, dann aus dem Oelbade wiederum abdestillirt. Um etwa vorhandene Spuren von Amylalkohol zu entfernen, wurde eine dritte Destillation über Natrium vorgenommen. Die Ausbeute an vollkommen reiner Base betrug 1.2 g.

	Ber. für $C_5H_{11}N$	Gefunden
C	70.59	70.46 pCt.
H	12.94	13.06 „
N ¹⁾	16.47	16.59 „

Das Methylpyrrolidin ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 737 mm bei 96—97° (Faden ganz im Dampf) siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und einen überaus durchdringenden, betäubenden Geruch verbreitet. Die Dämpfe erzeugen sehr rasch heftige Kopfschmerzen.

Wird die wässerige Lösung der Base mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirt und abgedampft, so bleiben vollkommen weisse Salzmassen zurück; welche aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten.

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung musste unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden. Da die Substanz rapide Kohlensäure absorbirt, wurde in einem stetigen Strome reinen Kohlendioxyds verbrannt, um ein Zurücksteigen des Quecksilbers in die Verbrennungsröhre zu vermeiden. Ferner war zur vollständigen Verbrennung der Substanz ein sehr starkes und anhaltendes Erhitzen nöthig.