

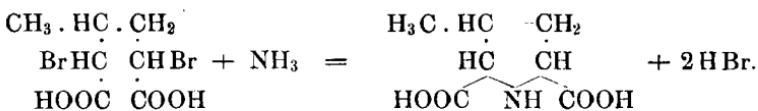
193. Richard Willstätter und Walther von Sicherer:
Ueber Carbonsäuren des Pyrrolidins.

{Erste Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Wichtige Abbauprodukte der Atropa- und Coca-Alkaloide sind in den letzten Jahren als Carbonsäuren des Pyrrolidins erkannt worden¹⁾: namentlich C. Liebermann's Hygrinsäure und G. Merling's Tropinsäure. Da nun bisher Pyrrolidincarbonsäuren noch nicht auf synthetischem Wege erhalten wurden, haben wir uns ihre Darstellung zum Ziel gesetzt, um einen gründlichen Vergleich der Eigenschaften und des Verhaltens mit jenen Oxydationsproducten der Pflanzenbasen auszuführen. Nicht zum Wenigsten richtet sich dabei unser Interesse auf eine Verallgemeinerung der merkwürdigen Beobachtungen, welche sich bei der erschöpfenden Methylierung von Tropinsäure²⁾ ergeben haben.

Das geeignete Ausgangsmaterial für unsere synthetischen Versuche bildet die Adipinsäure; indessen verdiente es für die Ausarbeitung einer Darstellungsmethode von Carbonsäuren des Pyrrolidins den Vorzug, zunächst die viel leichter zugängliche (*d*)- β -Methyladipinsäure anzuwenden. Wir haben nun gefunden, dass der Ester der Dibrommethyladipinsäure, die sich nach der Volhard'schen Methode bequem gewinnen liess, beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak in guter Ausbeute eine Imidosäure von der Formel $C_7H_{11}NO_4$, eine β -Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure, liefert, welche gemäss folgender Gleichung entsteht:



Während wir mit der Ausdehnung unserer Versuche auf Adipinsäure beschäftigt waren, erschien vor wenigen Wochen eine interessante Abhandlung von M. Scholtz und P. Friemelt³⁾ über die Einwirkung von 1,4-Dibrompentan auf primäre und secundäre Amine. Diese Forscher übertragen auf das 1,4-Dibrompentan die Versuche von M. Scholtz⁴⁾ über die Reaction von Aminen mit *o*-Xylylenbromid, bei welchen eine sterische Hinderung der Ringschliessung beobachtet wurde, und gelangen

¹⁾ C. Liebermann u. G. Cybulski, diese Berichte **28**, 578; R. Willstätter, diese Berichte **31**, 1534.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte **28**, 3271.

³⁾ Diese Berichte **32**, 848.

⁴⁾ Diese Berichte **31**, 414, 627, 1154, 1707.

zu mehreren Alkylderivaten des Pyrrolidins, z. B. bei der Einwirkung von Anilin zum *N*-Phenyl- α -Methylpyrrolidin. Da wir eine unliebsame Collision zu vermeiden wünschen, sehen wir uns zur Veröffentlichung der ersten Ergebnisse unserer noch unvollständigen Arbeit genötigt, bei deren Fortsetzung wir die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf bromirte Carbonsäuren in der angedeuteten Richtung unserer Versuche verfolgen wollen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Dibrompimelinsäure¹⁾ hat der Eine von uns vor Jahren untersucht und dabei das nämliche Reactionsproduct isolirt, Δ^1 -Cyclopentendicarbonsäure, wie bei der Behandlung des gebromten Esters mit Natriumäthylat. Im Gegensatz dazu konnten wir bei Anwendung der Methyladipinsäure die Bildung einer ungesättigten, stickstofffreien Säure nicht constatiren.

Die Methylpyrrolidincarbonsäure zeigt in manchen charakteristischen Merkmalen Aehnlichkeit mit der Tropinsäure, mit deren Formulirung das Resultat unseres synthetischen Versuches in Einklang steht.

α_1 - α_2 -Dibrom- β -Methyl-adipinsäureäthylester, $C_{11}H_{18}Br_2O_4$.

Die β -Methyladipinsäure, welche durch Oxydation von Palegon mit Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von F. W. Semmler²⁾ dargestellt wurde, nimmt bei der Bromirung nach Volhard's Methode leicht zwei Atome Brom auf; das rohe Bromid der gebromten Säure liefert beim Eintragen in absoluten Alkohol den Ester, der durch wiederholte Fractionirung im Vacuum völlig rein erhalten wurde. Der Dibrommethyladipinsäureester destillirt unter einem Druck von 24 mm zwischen 202 und 204° (Quecksilber im Dampf), bei 9 mm Druck bei 182—183° (Quecksilber im Dampf) als farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel.

- 0.2968 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.1291 g H_2O .
 - 0.2638 g Sbst.: 0.2670 g Ag Br (nach Carius).
 - 0.2718 g Sbst.: 0.2744 g Ag Br.
- $C_{11}H_{18}Br_2O_4$. Ber. C 35.29, H 4.81, Br 42.78.
Gef. » 35.42, » 4.83, » 43.05, 42.99.

β -Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure, $C_7H_{11}NO_4$.

Den Ersatz der beiden Halogenatome im Dibrommethyladipinsäureester durch die Imidogruppe führten wir aus, indem wir den Ester mit der fünffachen Gewichtsmenge 20-prozentigen, methylalkoholischen Ammoniaks im Einschlusrohr 5 Stunden lang auf ca. 140° erhielten. Um die Dicarbonsäure des Methylpyrrolidins zu isoliren, versetzten

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 28, 655.

²⁾ Diese Berichte 25, 3516.

wir die methylalkoholische Flüssigkeit mit einem Ueberschuss concentrirter Barytlösung und leiteten so lange Wasserdampf durch, als das Entweichen von Ammoniak nachweisbar war. Hierauf wurde der Baryt der Hauptmenge nach mit Kohlensäure, dann quantitativ mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure ausgefällt, der Bromwasserstoff mit Silberoxyd, gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und nun das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein bräunlicher Syrup, welcher beim Anrühren mit absolutem Alkohol den grössten Theil der entstandenen Methylpyrrolidindicarbonsäure in kry stallinischen Flocken abschied, in einer Ausbeute von annähernd 50 pCt. der berechneten Menge. Der alkoholischen Mutterlauge liess sich noch eine geringe Menge der nämlichen Substanz entziehen, wobei eine syrupöse, ebenfalls stickstoffhaltige Säure den Rückstand bildete; dieses Nebenproduct haben wir vorläufig noch nicht untersucht.

Die Methylpyrrolidindicarbonsäure ist in Wasser spielend leicht, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, in Aether, Chloroform, Ligroin unlöslich. Für die Analyse haben wir die Säure durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt, und dieselbe in Form feiner, harter, weisser Nadelchen, welche zu Büscheln oder Warzen vereinigt waren, erhalten. Sie schmilzt bei 239° unter Zersetzung, welche schon früher beginnt.

0.1305 g Sbst.: 0.2314 g CO₂, 0.0763 g H₂O.

0.1129 g Sbst.: 7.8 ccm N (10°, 730.5 mm).

C₇H₁₁NO₄. Ber. C 48.55, H 6.35, N 8.09.
Gef. » 48.34, » 6.48, » 7.95.

Die neue, zweicarboxyliche Säure, deren Lösung sauer reagirt, ist zu Folge der Titration (Indicator, Phenolphthalein) ebenso wie die Tropinsäure¹⁾ einbasisch.

0.0692 g Sbst. erforderten 4.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (ber. 4.0 ccm).

Ebenso wie bei Hygrinsäure und Tropinsäure constatirt wurde, färben die Dämpfe der überhitzten Substanz einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensiv roth. Die verdünnte schwefelsaure Lösung des Körpers ist gegen Kaliumpermanganat lange beständig, weit weniger beständig ist die Lösung in Soda. Beim Erwärmern der wässrigen Lösung der Methylpyrrolidindicarbonsäure mit Silberoxyd findet allmähliche Abscheidung des Metalls statt. Die Säure bildet ein leicht lösliches Kupfersalz, das sich aus concentrirter, heißer Lösung in blauen, strahligen Krystallbüscheln abscheidet. Als Imidooverbindung liefert sie ein Nitrosamin, ein in Wasser leicht lösliches Oel, das die Liebermann'sche Reaction zeigt; dasselbe ist zu Folge der Titration zweibasisch, zum Unterschied von der Imidosäure.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3278.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz der Methylpyrrolidin-dicarbonsäure ist in heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem löslich, unlöslich in Alkohol. Charakteristisch ist seine Krystallisation in dreiseitigen, an den Ecken abgestumpften Täfelchen, welche sich über 200° allmählich zersetzen, ohne zu schmelzen. Leider reichte uns die Substanz nur für eine nicht ganz genaue Platinbestimmung aus.

0.0782 g Sbst.: 0.0185 g Pt.

$\text{PtCl}_6\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4)_2$. Ber. Pt 25.69. Gef. Pt 25.27.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung, die durch Digeriren der Säure mit feuchtem Silberoxyd sich bildet, in weissen Flocken aus. Für die Analyse wurde es durch Versetzen einer mit Natronlauge neutralisierten, sehr concentrirten Lösung der Säure mit Silbernitrat abgeschieden. Es löst sich in Wasser leicht und mit saurer Reaction; zu Folge der Silberbestimmung liegt ein primäres Salz vor.

0.1253 g Sbst.: 0.0639 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Ag}$. Ber. Ag 38.57. Gef. Ag 38.38.

194. Johannes Thiele: Condensation des Nitromethans mit aromatischen Aldehyden.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die Condensation des Nitromethans mit Fettaldehyden durch Kaliumcarbonat¹⁾ ist auf aromatische Aldehyde nicht übertragbar²⁾. Mit Chlorzink ist zwar Condensation möglich, doch nicht in allen Fällen³⁾. Sehr leicht wirkt dagegen Nitromethan auf aromatische Aldehyde oder Zimmtaldehyd bei Gegenwart von alkoholischem Kali. Dabei scheinen allgemein zuerst Kaliumsalze von Additionsproducten zu entstehen, die beim Ansäuern leicht in Styrolderivate übergehen

ω -Nitrostyrol.

1 Mol.-Gew. Benzaldehyd wird mit wenig Alkohol und 1 Mol.-Gew. Nitromethan vermischt. Dazu giebt man, anfangs tropfenweise unter guter Kühlung, 1 Mol.-Gew. concentrirtes, methylalkoholisches Kali. Nach dem Vermischen fällen Mineralsäuren aus der mit Wasser klar verdünnten Flüssigkeit in ausgezeichneter Ausbeute rasch er-

¹⁾ Henry, Compt. rend. 120, 1266: 121, 212. Recueil 16, 250; 17, 1.

²⁾ Posner, diese Berichte 31, 656.

³⁾ Posner, diese Berichte 31, 656. Priebs, Ann. d. Chem. 225, 321.