

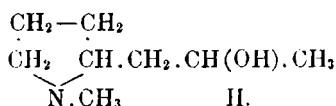
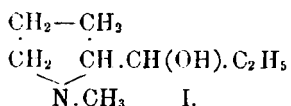
523. Kurt Heß: Zur Synthese des Hygrins.

II: Synthese des racemischen Hygrins. Eine neue Oxydationsmethode. Weitere Mitteilungen über die katalytische Hydrierung von Pyrrol-Derivaten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ war die Synthese der beiden fraglichen Hygrin-Formen bis zu den Hydraminen



beschrieben worden. Die Oxydation dieser Basen mußte zwei Amino-ketone ergeben, deren Auswahl die endgültige Lösung der Hygrin-Frage auf Grund der damals diskutierten Interpretation des analytischen Materials bringen mußte.

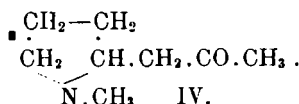
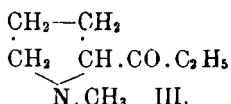
Wegen der nur mangelhafte Ausbeuten ergebenden Methylierung der entsprechenden sekundären Aminoalkohole waren Methylierungs-Versuche mit Formaldehyd in Aussicht gestellt worden. Diese sind jetzt ausgeführt und ergaben ein überraschendes Resultat.

Die Methode, mittels Formaldehyd das Stickstoff-Atom in einer organischen Verbindung zu methylieren, ist wohl zuerst durch ein Patent W. Eschweilers²⁾ aus dem Jahre 1893 bekannt geworden, wonach man leicht durch Einwirkung von Formaldehyd auf Diamine am Stickstoff methylierte Diamine erhalten kann. Eschweiler³⁾ und A. Koeppen⁴⁾ haben dann diese Methode 1905 in diesen »Berichten« publiziert und weitere Beispiele angegeben, von denen aber nur die Methylierung des Salmiaks zu Trimethylamin ausführlicher beschrieben ist, während sich die Autoren damit begnügen, zu erwähnen, daß Äthylamin, Benzylamin, Äthylendiamin, Piperazin und Piperidin in ähnlicher Weise methylierbar sind⁵⁾. In diesen Fällen geht die Re-

¹⁾ B. 46, 3113 [1913].²⁾ D. R.-P. 80520 [1893]; vergl. auch: Brochet u. Cambier, C. r. 120, 559 [1895]; Bl. [3] 13, 411 533 [1893]; Trillat, Bl. [3] 15, 321 [1896]; D. R.-P. 102158 [1897]; D. R.-P. 105345 [1897] der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof; F. Sachs, B. 31, 3230 [1898].³⁾ B. 38, 880 [1905].⁴⁾ B. 38, 882 [1905].⁵⁾ Obgleich diese Beobachtung prinzipiell mit der von Rudolf Leuckhart (Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1883, 226; B. 18, 2341 [1885]; 19, 2128 [1886]; 20, 104 [1887]; 22, 1409, 1851 [1889]) schon 10 Jahre früher aufgefundenen Reaktion zusammenfällt, wonach man bekannt-

aktion so vor sich, daß auf Kosten des eingetretenen Methyls Formaldehyd zu Ameisensäure bzw. zu Kohlensäure oxydiert wird.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf die wäßrigen, salzsauren Lösungen der vorstehend erwähnten Hydramin-Basen (1- α -Pyrrolidyl-propan-1-ol und 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol) quantitativ die entsprechenden tertiären Aminoketone (III, IV) entstehen.



In diesem Falle hat also die sekundäre Carbinol-Gruppe die reduzierende Funktion übernommen, die in den vorerwähnten Reaktionen dem Formaldehyd bzw. der Ameisensäure zukam, indem sie sich selbst zur Ketogruppe oxydierte.

Im Mittelpunkt der Leuckhartschen Reaktion, sowie der Beobachtung Eschweilers steht die Bildung der Aminbasen — hat doch Wallach¹⁾ bekanntlich die Methode zu einer fast allgemein anwendbaren präparativen ausgestaltet —, während die oxydative Wirkung, die Bildung von Kohlensäure, höchstens als lästig empfunden wurde, indem z. B. der entstehende Kohlensäuredruck bei der Darstellung von Trimethylamin zu besonderen Maßregeln nötigte²⁾.

Diese oxydative Nebenwirkung bei der Methylierung mit Formaldehyd ist nunmehr in ein neues Licht gerückt und in den bereits erwähnten Spezialfällen zu einer neuen Oxydations-Methode geworden, die vor der bei ähnlichen Hydraminbasen meist angewandten Oxydation mit Chromsäure den Vorzug hat, daß sie quantitativ verläuft.

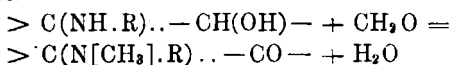
Es wurde weiterhin unter andrem ein einfaches primäres 1.3-Hydramin, das Diacetonalkamin, in derselben Weise behandelt und dabei die Beobachtung gemacht, daß selbst bei Überschuß von Formaldehyd nur das entsprechende sekundäre Aminoketon quantitativ entsteht, wenn die Temperatur 115—120° nicht überschreitet. In allen diesen Fällen konnte durch die Bildung eines Oxims die tatsächliche Entstehung der Carbonylgruppe nachgewiesen werden.

lich durch Erhitzen von Ketonen und Aldehyden mit Ammoniumformiat zu primären, sekundären und tertiären Aminbasen gelangen kann, hat Eschweiler diesen Autor nicht erwähnt. An anderer Stelle werde ich ausführlich auf diese Beziehung zurückkommen und hier nur darauf hinweisen, daß bei der Leuckhartschen Reaktion die Ameisensäure zu Gunsten des in das Stickstoffatom eintretenden Radikals zu Kohlensäure oxydiert wird.

¹⁾ A. 343, 54 [1905]; vergl. auch O. Wallach, A. 272, 100 [1892]; A. 300, 283 [1898].

²⁾ A. Koeppen, B. 38, 883 [1905].

Die allgemeine Reaktionsgleichung¹⁾ für die drei erwähnten Beispiele ist demnach:



(wobei R auch H bedeuten kann).

Um zu untersuchen, ob diese Reaktion allgemein, d. h. auch extramolekular anwendbar ist, wurde Isopropylalkohol mit Formaldehyd und Diäthylamin oder Piperidin erhitzt und die Bildung von Aceton nachgewiesen. Ich bin zurzeit damit beschäftigt, weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode zu prüfen. In diesem Zusammenhang soll nur noch auf eine andre allgemeine Beziehung der Reaktion zur Alkaloid-Chemie hingewiesen werden, der sie nach dem Vorangegangenen ihre Entstehung verdankt. Bekanntlich zeigen Alkaloide oder deren Abbauprodukte, die 1.2-Hydramine sind, fast allgemein die dieser Körperklasse eigentümliche Spaltung, die nach Paul Rabe²⁾ als »Hydramin-Spaltung« bezeichnet wird. Dabei geht durch geeignete Behandlung aus einem tertiären 1.2-Amino-alkohol ein sekundäres Amino-keton oder im Falle eines nur einmal mit dem Alkaloid verknüpften Stickstoff-Atoms ein Keton unter Abstoßung des Stickstoffs als einfaches Amin hervor. So isomerisieren sich bekanntlich die Chinabasen zu den Toxinen, fernerhin geht Narkotin in Narcein, Oxy-kodein in Keto-dihydro-methylmorphimethin über u. s. f., oder es tritt Spaltung ein, wie z. B. bei den Ephedrinen, die in ein Keton und Methylamin zerfallen. Vergleicht man mit diesen Umwandlungen die neue Reaktion, die von primären oder sekundären 1.2- oder 1.3-Hydraminen³⁾ zu sekundären oder tertiären Aminoketonen führt, so erkennt man leicht die nahe Verwandtschaft im Endergebnis beider Reaktionen, indem der Übergang einer Alkohol-Gruppe in eine Keto-Gruppe beiden gemein ist, während bezüglich des Wechsels der Alkylierungs-Stufe des Stickstoffs die oben beschriebene Reaktion als die Umkehrung der »Hydramin-Spaltung« erscheint⁴⁾.

Von den so dargestellten beiden Amino-ketonen (1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-on und 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-on) der Pyrrolidin-Reihe ist das 1.3-Derivat das racemische künstliche Hygrin, das durch den Siedepunkt den Schmelzpunkt des Oxims und des Pikrats sowie in seinem sonstigen Verhalten soweit mit den

¹⁾ An anderer Stelle wird auf den Reaktionsmechanismus ausführlich eingegangen werden (vergl. Anm. 5 zu S. 4104).

²⁾ P. Rabe und W. Schneider, A. 365, 378 [1909].

³⁾ Ob die Reaktion auch für weitere Homologe gültig ist, wird noch untersucht.

⁴⁾ Zurzeit wird ihre Anwendung auf die Chinabasen untersucht.

in der Literatur beschriebenen Eigenschaften des natürlichen Hygrins übereinstimmt, während das Verhalten des isomeren Ketons so völlig verschieden ist¹⁾, daß es für eine Konkurrenz nicht in Betracht kommen kann. Die Annahme, daß das Hygrin ein 1.2-Amino-keton ist, ist demnach falsch und in den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern²⁾ zu korrigieren. Wenn auch bisher das synthetische Material noch nicht in die optisch-aktiven Komponenten gespalten wurde oder mit racemisiertem natürlichen Hygrin verglichen werden konnte, so halte ich nach den im experimentellen Teil zusammengestellten Eigenschaften die Identität für sichergestellt. Die kleineren Abweichungen im Schmelzpunkt usw. sind, soweit sie im experimentellen Teil nicht anders erklärt sind, auf Kosten der verschiedenen optischen Wertigkeiten der verglichenen Substanzen zu deuten. Um eindeutiges Vergleichsmaterial zu haben, sind Versuche im Gang, natürliches, optisch aktives Material zu racemisieren.

Durch den endgültigen Beweis der 1.3-Stellung des Carbonyls im Hygrin-Molekül gewinnt die von Richard Willstätter³⁾ vor 13 Jahren ausgesprochene Beziehung der Cocaine zu ihren Nebenalkaloiden erneutes Interesse. Gelegentlich phytosynthetischer Betrachtungen über den Anteil der Nebenalkaloide an der Synthese der Cocaine in der Pflanze spielte die Interpretation des Hygrins als 1.3-Amino-keton die ausschlaggebende Rolle. Da diese Struktur als richtig bewiesen ist, so darf Willstätters Vermutung wohl heute weitgehende Befriedigung erregen.

1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-on.

5.6 g 1- α -Pyrrolidyl-propan-1-ol wurden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und nach Zugabe von 5 ccm 40-prozentiger wäßriger Formaldehyd-Lösung im Rohr 4 Stunden auf 115—120° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion war der Rohrinhalt gelblich gefärbt. Das Rohr enthielt keinen Druck. Es wurde dann mit überschüssiger Lauge alkalisiert und das basische Öl durch Ausschütteln mit Äther gesammelt. Nach dem Trocknen über Bariumoxyd und vorsichtigem Abtreiben des Äthers mit Hempel-Aufsatz wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ölbad (90—95°) Sdp. 70—75° (F. g. i. D.) Druck 12 mm, (über Bariumoxyd destilliert).

» (85—90°) » 69—74° (» » » ») Druck 14 mm,

» (95—100°) » 80—82° (» » » ») » 21 »

Ausbeute 5.4 g.

¹⁾ Vergl. das Experimentelle.

²⁾ Beilsteins Handbuch, III, 877 [1897]. ³⁾ B. 33, 1161 [1900].

0.1395 g Sbst.: 0.3457 g CO₂, 0.1351 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 14.4 ccm N₂ (17°, 752 mm).

C₈H₁₃NO (141.13). Ber. C 68.02, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 67.59, » 10.84, » 9.91.

Die Base ist ein klares, wasserhelles, leicht bewegliches, stark hygroskopisches Öl von unangenehmem, starkem basischen und narкотischen Geruch, das sich nach mehrwöchentlichem Stehen im verkorkten Röhrchen am Licht etwas gelblich färbt. Sie löst sich spielend in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die überhitzten Dämpfe färben einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan deutlich rot an.

In schwefelsaurer Lösung ist die Base gegen Permanganat beständig, mit Lauge tritt sofort Zersetzung ein. Fügt man zu der gelinde erwärmten Base einen Tropfen einer konzentrierten Silbernitrat-Lösung, so entsteht sofort ein kräftiger Silberspiegel. Ebenso scheidet die Base aus neutraler Goldchlorid-Lösung sofort Gold ab. Fügt man dagegen zu der wäßrigen salzsauren Lösung der Base Goldchlorid-Lösung, so entsteht eine schöne krystallinische Fällung des Aurats, die unter dem Mikroskop als Krystallanhäufungen gelber oftmals verfilzter Nadelchen erscheint. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum zeigt es den Schmp. 106° (korr.).

Mit Wasserdampf ist die Substanz sehr flüchtig und kann bequem aus ihrer wäßrigen Lösung abgetrieben werden. Die Base ist bei gewöhnlichem Druck destillierbar (Reagensglas-Versuch).

Oxim des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ons.

1.4 g Substanz, 0.7 g salzsaures Hydroxylamin und 0.6 g Kaliumhydroxyd wurden mit ca. 20 ccm Wasser versetzt, so daß beim Erhitzen eine klare Lösung entstand; diese wurde 3½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Vakuum von 14 mm bei 40° zur Trockne verdampft. Nach mehrmaligem Ausziehen des Rückstandes mit heißem, absolutem Alkohol und schließlich mit Chloroform wurde der bräunliche, sirupöse Rückstand im Vakuum (Sdp. 140° bei 16 mm [ungenau]) destilliert, wobei er als ein wasserheller Sirup von ganz schwach basischem Geruch unzersetzt überging und bisher noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte¹⁾. In diesem Zustande wurde das Oxim analysiert.

0.1445 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.1282 g H₂O.

C₈H₁₆N₂O (156.15). Ber. C 61.48, H 10.32.

Gef. » 61.72, » 9.93.

Das Oxim ist trotz des hohen Siedepunktes verhältnismäßig leicht flüchtig.

¹⁾ Bei der Destillation erstarrte das Oxim im Kühlrohr zu schönen Krystallen (unter dem Mikroskop baumartig verzweigte Nadelchen). Nachdem ich diese durch Erwärmen mit der Bunsen-Flamme in die Vorlage getrieben hatte, erstarrte der Schmelzfluß nicht wieder.

Das Oxim bildet kein charakterisierbares Pikrat. 0.10 g Substanz wurden mit einer kalten Auflösung von 0.13 g Pikrinsäure in 2.2 ccm absolutem Alkohol versetzt. Es trat keine Ausscheidung ein. Auch beim Einengen der Lösung u. s. f. konnten keine Krystalle erhalten werden. Der Rückstand nach dem Abdunsten des Alkohols war ein rötlichbrauner Sirup.

Pikrat des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ons. 0.7 g Base wurden zu einer kalten Auflösung von 1.1 g Pikrinsäure in 22 ccm 99.8-prozentigem Äthylalkohol gegeben. Sofort entstand eine ölige Ausfällung des Pikrats, die beim Einstellen in Eiswasser zu einem, leuchtend gelben Krystallmagma erstarrte. Die Krystalle wurden abgenutscht und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. 1.5 g Pikrat lösten sich in 10 ccm heißem 99.8-prozentigem Alkohol. Aus der langsam erkaltenden Lösung erschien das Pikrat in schönen langen, gelben Nadeln, die oft gruppenförmig angeordnet waren. Beim schnellen Abkühlen fällt es zunächst als Öl aus, das beim Berühren mit einem Glasstab sofort zu Krystallen erstarrt. Die Ausbeute an Pikrat ist quantitativ. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum (1.5 mm) über P_2O_5 sintert die Substanz bei ca. 95° (korr.) zusammen und schmilzt bei 103° (korr.) scharf zu einer klaren, gelbbraunlich gefärbten Flüssigkeit. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

0.1614 g Sbst.: 0.2680 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{14}H_{18}N_4O_8$ (370.18). Ber. C 45.38, H 4.90, N 15.13.
Gef. » 45.28, » 4.83, » 15.43.

1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol.

In der letzten Mitteilung war dieses Hydramin durch katalytische Hydrierung mit Platinmohr in einer eigens hierfür konstruierten Vorrichtung aus dem entsprechenden Pyrrolderivat erhalten worden. Damals war das Platin nach Loew in der von Willstätter modifizierten Weise dargestellt worden. Ich habe nun gefunden, daß man viel wirksamere Platin-Präparate erhält, wenn man nach dem Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit dem Lösungsmittel nachwäscht, in dem man die Hydrierung vorzunehmen wünscht, d. h. in diesem Fall mit Eisessig. Hierdurch wird eine unnötige Berührung des Katalysators mit dem Luft-sauerstoff vermieden, die stets eintritt, wenn man, wie Willstätter angibt, den abgesaugten Niederschlag sofort in den Vakuumexsiccator bringt, dort trocknen läßt und vor dem Gebrauch durch Öffnen des Exsiccator-Hahnes Luft hinzutreten läßt. Dabei ist Erwärmung des Katalysator-Materials nie zu vermeiden, das dann zusammenbackt und in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt wird. Mit dem so präparierten

Platinmohr konnte eine bedeutend schnellere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.

3.60 g Pyrrolbase (Sdp. 137—141° (F. g. i. D.), Ölbad 160—165°, 14 mm Druck) nahmen in 16 Stunden 1166 ccm Wasserstoff auf (15—17°, 756 mm), während 1254.2 ccm berechnet sind (0°, 760 mm), wozu 0.5 g Mohr notwendig waren.

Außerdem wurde die Hydrierung mit Palladium-Mohr unternommen. Durch Anwendung der in der letzten Mitteilung beschriebenen Apparatur ist eine quantitative Verfolgung des Hydrierungsprozesses bei Anwendung von Palladium recht wohl möglich, die bekanntlich in der Paalschen Ente wie in der Willstätter-Waserschen¹⁾ Birne wegen der Absorption des Wasserstoffs durch das Palladium selber nicht möglich war. Bei der Hydrierung mit Palladium-Mohr bleibt die Reaktion jedoch nicht bei der Hydrierung des Pyrrol-Kerns stehen, sondern sie erstreckt sich auch nebenher auf die Isopropylalkohol-Gruppe, die zur Propyl-Gruppe reduziert wird. Die Reaktion lieferte ein Gemisch beider Körper, von denen auch das α -Propylpyrrolidin als die Muttersubstanz des Hygrins in diesem Zusammenhang Interesse beansprucht²⁾.

1- α -Pyrrolidyl-propan.

9.8 g Pyrrolbase, in 15 ccm Eisessig gelöst, nahmen in 25—30 Stunden 2760 ccm Wasserstoff auf (15—17°, 756 mm), während die Theorie für die Hydrierung des Pyrrolkernes 3558 ccm (0° und 760 mm) erfordert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Lauge alkalisiert und die Basen mit Wasserdampf abgetrieben; dabei ist schon leicht eine Fraktionierung zu erreichen, da α -Propylpyrrolidin bedeutend leichter mit Wasserdampf übergeht, als das Hydramin, während unverändertes Pyrrol-Derivat mit den Dämpfen kaum flüchtig ist. Aus den Destillaten wurden die Basen in bekannter Weise aufgearbeitet.

Das 1- α -Pyrrolidyl-propan ist ein leicht bewegliches, wasserhelles Öl von piperidin-artigem, stark narkotischem Geruch, das in seinen sonstigen Eigenschaften den homologen Pyrrolidinen gleicht. Es siedet unter 765 mm Druck bei 145—150° (mit freier Flamme).

0.1012 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 765 mm).

C₇H₁₅N (113.13). Ber. C 74.25, H 13.36, N 12.38.

Gef. » 74.11, » 13.14, » 12.22.

¹⁾ So erwähnen R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1472 [1912]: »Das Platin haben wir dem Palladium vorgezogen, u. a. weil infolge seiner geringen Wasserstoff-Absorption die quantitative Beobachtung der Reduktion einfacher ist.«

²⁾ Pyrrol selbst wird durch Palladium-Mohr und Wasserstoff mit überraschend schneller Geschwindigkeit perhydriert, worüber im andren Zusammenhang bald berichtet wird.

Das Hydramin konnte mit einem nach der Platin-Methode dargestellten Präparat identifiziert werden.

1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-on.

2.5 g 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol wurden in 5 ccm Wasser gelöst und nach dem Ausäuern mit 6 ccm 40-prozentiger Formaldehyd-Lösung im Rohr 4 Stunden auf 115–120° erhitzt. Nach der Reaktion herrschte kein Druck im Rohr; sein Inhalt war bräunlich gefärbt; er wurde nach dem Alkalisieren durch Lauge mit Wasserdampf abgetrieben und in bekannter Weise aufgearbeitet. Die aus ihrer wäßrigen Lösung durch Stangenkali abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und über Bariumoxyd getrocknet. Die Destillation ergab folgende Resultate:

Ölbad (90–100°) Sdp. 79–83° (F. g. i. D.) Druck 14 mm, (über Bariumoxyd).

» (100–110°) » 89–92° (» » » ») » 21–22 mm.

Ausbeute 2 g.

0.1196 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.1130 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₁₅NO (141.13). Ber. C 68.02, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 67.82, » 10.57, » 9.88.

Die Base stellt ein farbloses, wasserklares Öl dar, das nicht dickflüssig, aber auch nicht so leicht beweglich wie sein Isomeres ist. Am Licht verfärbt es sich kaum und kann wochenlang im verkorkten Röhrchen aufgehoben werden, ohne sich zu verändern. Die dem natürlichen Hygrin zugeschriebene Empfindlichkeit gegen Licht¹⁾, indem es sich schnell gelb färbt, scheint also auf Verunreinigungen zurückzuführen zu sein. Die überhitzten Dämpfe färben einen mit konzentrierter Salzsäure getränkten Fichtenspan deutlich rot an. Eine wäßrige, salzsaure Lösung verhält sich dagegen völlig indifferent, so daß eine Vermutung, die Pyrrol-Reaktion wäre der Verunreinigung durch Ausgangsmaterial zuzuschreiben, widerlegt ist²⁾. Der Geruch der Base ist moynartig und zeigt Verwandtschaft mit dem des Piperidins, doch ist er keineswegs so stark und unangenehm wie der ihrer isomeren Verbindung.

¹⁾ C. Liebermann, B. 22, 676 [1889].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß die brenzlichen Dämpfe trockner Cuskoblätter (Folia coca cuzco), die entstehen, wenn diese im Reagensglase als zerriebenes Pulver gelinde über einer Bunsen-Flamme erhitzt werden, eine starke Pyrrol-Reaktion geben.

In verdünnter schwefelsaurer Lösung ist die Base gegen Permanganat beständig, während in alkalischer Lösung sofort Zersetzung eintritt. Mit Silbernitrat-Lösung entsteht sofort eine schwarze Ausfällung von Silberoxyd, die beim Erwärmen einen Silberspiegel gibt. In kaltem Wasser ist die Base nicht so leicht löslich wie ihr Isomeres. Erhält man beim Vermischen gleicher Mengen des 1.2-Aminoketons und Wasser unter sofortiger Auflösung eine deutlich merkbare Wärmetönung, so liefert das 1.3-Aminoketon im gleichen Fall eine Emulsion, die erst nach Zusatz weiterer Mengen Wassers in eine klare Lösung übergeht. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Derivat dagegen spielend löslich. Mit Goldchlorid-chlorwasserstoffsäure konnte nur eine ölige Ausfällung erhalten werden, die nicht erstarrte.

Die Substanz ist auch bei gewöhnlichem Druck destillierbar (Reagensglas-Versuch).

Pikrat des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ons.

Zu 0.35 g Base wurde eine kalte Auflösung von 0.57 g Pikrinsäure in 12 ccm 99.8-prozentigem Alkohol gegeben. Sofort entstand ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einstellen in Eiswasser vermehrte. Unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle als kleine, derbe Nadeln. Die Löslichkeit des Pikrats in kaltem Alkohol ist nur sehr gering. Selbst in heißem Alkohol löst es sich bedeutend schwerer auf als das Pikrat der isomeren Base. Zum Umkrystallisieren von ca. 0.8 g Substanz waren 40 ccm Alkohol notwendig. Die Löslichkeiten der beiden Pikrate stehen also im Verhältnis 1:8. Auch aus heißem Wasser läßt sich das Salz umlösen, doch ist es in kaltem Wasser noch recht beträchtlich löslich. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung kommt das Pikrat in feinen, gelben Nadeln heraus; die abgenutzte und im Vakuum getrocknete Krystallmasse hat ein gelbes grünstichiges Aussehen, während die ebenso behandelten Krystalle des isomeren Salzes etwas rötlich erscheinen. Die Substanz beginnt bei 160° langsam zu sintern (162° korr.) und schmilzt bei 174° (176° korr.) einheitlich zu einer klaren braunen Flüssigkeit zusammen.

0.1015 g Sbst.: 0.2129 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.1015 g Sbst.: 13.45 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₄H₁₈N₄O₈ (370.18). Ber. C 45.38, H 4.90, N 15.13.

Gef. » 45.19, » 4.90, » 15.32.

C. Liebermann¹⁾ gibt den Schmelzpunkt des Pikrats aus natürlichem Hygrin ohne weitere Angaben zu 148° an. Vergleicht man die dort gegebenen Analysenzahlen des Pikrates, so muß man zu der Überzeugung kommen, daß es sich hier um ein unreines Material gehandelt hat, dem aller Wahrscheinlichkeit nach Pikrate höher siedender Hygrin-Fractionen (Cuskygrin) anhafteten.

¹⁾ B. 22, 677 [1889].

Ber. C 45.40, H 4.87, N 15.13.

Gef. » 46.17, » 5.57, » 14.97.

Später¹⁾ wurden reinere Präparate des natürlichen Hygrins gewonnen, wie aus einem niedrigeren Siedepunkt (111—113° bei 50 mm statt 128—131° bei 50 mm) zu schließen ist. Dem überaus liebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Geh. Rats Liebermann verdanke ich ein Pröbchen dieses reineren Präparates; ich möchte auch hier dafür meinen besten Dank sagen. Dieses Präparat ergab folgende Daten:

Ölbad (90—95°), Sdp. 79—81° (F. g. i. D.), Druck 11—12 mm (über Bariumoxyd destilliert). $[\alpha]_D^{20} = 1.2$. Das Präparat ist mit kaltem und warmem Wasser mischbar.

0.1320 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.1295 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 744 mm).

C₈H₁₅NO (141.13) Ber. C 68.02, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 68.08, » 10.98, » 10.54.

Wie der etwas zu hoch ausgefallene Stickstoffwert zeigt, scheint noch eine geringe Menge Cuskygrin in dem Präparat enthalten zu sein. Aus diesem Präparat wurde ferner das Pikrat dargestellt; genau wie bei der Bildung des Pikrats von *N*-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-on wurden 0.35 g Base mit einer kalten Auflösung von 0.57 g Pikrinsäure in 12 ccm 99.8-prozentigem Alkohol zusammengebracht. Sofort schied sich ein leuchtend gelbes Kristallmagma aus, das in seinen Eigenschaften Löslichkeitsverhältnissen usw. dem vorerwähnten Körper zum Verwechseln ähnlich ist. Nach dem Umlösen aus kaltem Alkohol, woraus es in Gruppen angeordneten Nadeln kristallisierte, zeigte es den Schmelzpunkt 156° (158° korr.).

0.1550 g Sbst.: 0.2581 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 774 mm).

C₁₄H₁₈N₄O₈ (370.18). Ber. C 45.38, H 4.90, N 15.13.

Gef. » 45.41, » 4.94, » 15.02.

Oxim des 1- α -*N*-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ons.

Die Darstellung des Oxims erfolgte in genau der vorher angegebenen Weise. Nach der Destillation im Vakuum erstarrte das Oxim zu einer kristallinischen Masse, die sich aus siedendem Ligroin oder Äther umlösen läßt, Schmp. 125° (korr.), während C. Liebermann und O. Kühling²⁾ 116—120° angeben. Im übrigen zeigt das Oxim die dort angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ C. Liebermann und G. Cybalski, B. **28**, 579 [1895].

²⁾ B. **26**, 852 [1893].

Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften des natürlichen Hygrins und der beiden Aminoketone.

	Hygrin	1- α -N-Methyl-pyrrolidylpropan-1-on	1- α -N-Methyl-pyrrolidylpropan-2-on
Siedepunkt	193—195°, gewöhnl. Druck ¹⁾ 128—131°, 50 mm ¹⁾ 111—113°, 50 mm ²⁾ 92—94°, 20 mm ³⁾ 79—81° (Ölbad 90—95°), 11—12 mm ⁴⁾ (über BaO)	70—75° (über BaO), 12 mm 69—74° (Ölbad 85—90°), 14 mm 80—82° (Ölbad 95—100°), 21 mm	79—83° (Ölbad 90—100°), 14 mm 89—92° (Ölbad 100—110°), 21—22 mm
Pikrat	Schmp. 148° ¹⁾ Schmp. 156° (158° korrr.) ⁴⁾	sintert bei 95° (korrr.); Schmp. 103° (korrr.)	sintert bei 160° (162° korrr.); Schmp. 174° (176° korrr.)
Aurat	konnte nicht erhalten werden ¹⁾	schöne Nadeln; Schmp. 106° (korrr.)	mit Goldchlorwasserstoffsäure ölige Ausfällung, die nicht erstarrte
Oxim	Schmp. 116—120° ³⁾	Öl; Sdp. 140°, 14 mm (ungenau) (analysiert)	Schmp. 125° (korrr.)
Pikrat des Oxims	Schmp. 160° ³⁾	es konnte kein charakterisierbares Pikrat erhalten werden	Schmp. 160° (162° korrr.)
Verhalten gegen Permanganat	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig ⁴⁾	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig
Verhalten gegen Silbernitrat	mit konz. wäßriger AgNO ₃ -Lösung eine schwarze Ausfällung von Ag ₂ O, die beim Erwärmen einen Silberspiegel gibt ⁴⁾	mit konzentrierter wäßriger AgNO ₃ - Lösung sofort ein kräftiger Silber- spiegel	mit konzentrierter wäßriger AgNO ₃ - Lösung eine schwarze Ausfällung von Ag ₂ O, die beim Erwärmen einen Silber- spiegel gibt
optisches Verhalten	$[\alpha]_D^{20} = 1.20^\circ$ ⁴⁾	—	—

¹⁾ C. Liebermann, B. 22, 676, 677 [1889].²⁾ C. Liebermann und G. Cybulski, B. 28, 578, 579 [1895].³⁾ C. Liebermann und O. Kühling, B. 26, 852 [1893].⁴⁾ Diese Bestimmung wurde mit dem von Hrn. Liebermann geschenkten Präparat ausgeführt.

Diaceton-amin.

Die Base stellte ich mir nach der Vorschrift von Heintz¹⁾ dar. Hier ist angegeben, daß die Substanz beim Destillieren zum Teil in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt, wodurch niemals stimmende Analysen-Resultate erhalten werden konnten²⁾. Man mußte daher verzichten, den Körper also solchen rein darzustellen. Ich habe ihn an der Ölpumpe im hohen Vakuum destilliert und konnte feststellen, daß er dabei unzersetzt übergeht und gute Analysen-Resultate liefert.

Ölbad 50°, Sdp. 25° (konstant), Druck 0.14 mm.

0.1302 g Sbst.: 0.2994 g CO₂, 0.1331 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 13.16 ccm N (18°, 759 mm).

C₆H₁₃NO (115.11). Ber. C 62.54, H 11.38, N 12.17.
Gef. » 62.71, » 11.44, » 11.98.

Diaceton-methylamin.

Das Diacetonalkamin wurde nach Kahans³⁾ Vorschrift durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser dargestellt. Ebensogut und schneller läßt es sich durch Natrium und absoluten Alkohol aus Diacetamin bereiten, wobei man nur einen guten (drei- bis vierfachen) Überschuß von Natrium anwenden muß. Während die Reaktion nach Kahan zwei Tage dauert, erhält man im letzteren Falle in guter Ausbeute das Hydramin in 1—2 Stunden.

Ölbad 100°, Sdp. 70—75°, Druck 16 mm.

5.7 g dieser Substanz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit 13 ccm 40-prozentiger Formalin-Lösung 4 Stunden bei 115—120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in ähnlicher Weise wie vorher angegeben aufgearbeitet. Das Diaceton-methylamin ist ein basisches Öl, das bei 50—53° (Ölbad 70—80°) und 15 mm Druck siedet. Die Ausbeute betrug 4.5—5 g. Die Base ist farblos, leicht beweglich und löst sich spielend in jedem Verhältnis in Wasser. Sie hat einen eigentümlichen, menthol-artigen Geruch und erzeugt bei starkem Einatmen Schwindel und Kopfschmerzen. Auf ein Uhrgläschen gebracht, verdampft sie schnell.

0.1132 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₇H₁₅NO (129.13). Ber. C 65.04, H 11.71.
Gef. » 64.79, » 11.97.

Über weitere Verwandlungen dieses Aminoketons soll bald berichtet werden.

¹⁾ A. 174, 154 [1874].

²⁾ A. 174, 157, 158 [1874]; vergl. auch Beilsteins Handbuch I, 980 [1893]; Ergänzungsband I, 498 [1901].

³⁾ B. 30, 1318 [1897].