

haben dürften. Wir verwendeten genau 25-proz. Gallerten, aus denen mit Glasröhren kleine (7 mm breite) Zylinderchen gestanzt wurden. Zur Einwage gelangten zunächst 1 g dieser Galler-Zylinderchen in etwa 25 ccm Wasser. Dabei erzielten wir etwa 1-proz. Gelatine-Lösungen, die jedoch statt Alteration eher Depression des Siedepunktes des Wassers anzeigen. Bei Verwendung 2-proz. Lösungen, bei denen bereits van-der-Waalssche Kräfte zu berücksichtigen wären, ließ sich andeutungsweise eine Siedepunkts-Erhöhung nachweisen. Aber obwohl wir, um die Schwankungen des Siedepunktes durch Luftdruck-Änderungen auszugleichen, nebeneinander 2 Beckmann-Apparate mit und ohne Gelatine im Gang hielten, und den durchschnittlichen Wasser-Siedepunkt in die Rechnung einbezogen, möchten wir ganz im allgemeinen auf Grund unserer Beobachtungen die ebullioskopische Bestimmung in wäßriger Lösung für Gelatine ablehnen. Zwei auf diese Weise ermittelte Werte, die um rund 100 % differieren, seien mitgeteilt:

- 1) 0.4666 g Gelatine in 26.4001 g Wasser: $\Delta = 0.003^{\circ}$. Mol.-Gew. gef. 3004. —
- 2) 0.6756 g Gelatine in 27.0261 g Wasser: $\Delta = 0.008^{\circ}$. Mol.-Gew. gef. 1600.

Die 336 Stdn. auf 100° in 25-proz. wäßriger Lösung erhitzte Gelatine, die kaum mehr kolloide Eigenschaften äußerte, ergab keine besseren Werte, ein Zeichen, daß auch in ihr noch durchschnittlich sehr hohe Molekulargewichte vorliegen.

Die kryoskopische Bestimmung des gleichen Präparates ließ sich jedoch anstandslos in wäßriger Lösung durchführen.

0.1912 g Gelatine in 25.000 g Wasser: $\Delta = 0.03^{\circ}$. — Mol.-Gew. gef. 4736.

Reaggregierung der Gelatine.

Eine 25-proz., 336 Stdn. bei 100° erhitzte Gelatine-Lösung wurde auf 3% verdünnt und zeigte bei 40° eine relative Viscosität von 1.08 und eine Mutarotation von 0.34 Venzke-Graden. Nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen auf genau 3-proz. Lösung ergab sich eine Erhöhung der Viscosität auf 1.1 und der Mutarotation auf 0.9 Venzke-Grade.

239. Werner Keil: Entstehung von Pyrrolidin aus Halogenbutyl-phthalimiden.

[Aus d. Physiolog. Institut d. Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Bei Untersuchungen über Basen des tierischen Stoffwechsels benötigte ich eine größere Menge 1.4-Amino-butanol. Das von Henry¹⁾ angegebene Verfahren (Reduktion von γ -Cyan-propylalkohol mit Natrium in Alkohol) gab in mehreren Ansätzen eine sehr schlechte Ausbeute. Deshalb wurde versucht, für das 1.4-Amino-butanol den von Putochin²⁾ vorgezeichneten Weg zu benutzen. Putochin stellte Aminoverbindungen in der Weise dar, daß er die entsprechenden Phthalylverbindungen mit starker Kalilauge spaltete. Die entstehenden Basen ließen sich durch Destillation leicht in guter Ausbeute herstellen. Das Verfahren gab die Möglichkeit, manche Diamine und Amino-alkohole zu gewinnen, deren Darstellung früher schwierig war.

¹⁾ C. 1907, I 1314.

²⁾ B. 59, 625 [1926].

Als Ausgangsmaterial diente 1.4-Chlorbutyl-phthalimid, bereitet aus 1.4-Dichlor-butan³⁾. Als das 1.4-Chlorbutyl-phthalimid mit Kalilauge nach der Putochinschen Methode verarbeitet wurde, entstand überraschenderweise nicht das erwartete 1.4-Amino-butanol, sondern fast quantitativ Pyrrolidin. Es liegt offenbar bei der Tetramethylenverbindung eine besondere Neigung zum Ringschluß vor. Bei der Pentamethylenverbindung scheint diese Neigung weniger vorherrschend zu sein, denn Putochin fand, daß bei der Darstellung des 1.5-Amino-pentanols dieses zu etwa 60% entsteht. Ob nebenher kleine Mengen Piperidin sich bilden, hat er offenbar nicht untersucht.

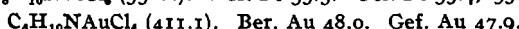
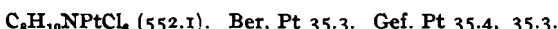
Beschreibung der Versuche.

1.4-Halogenbutyl-phthalimid und Alkali.

40 g Tetramethylendichlorid werden mit 20 g Phthalimidkalium etwa 2 Stdn. unter Rückfluß auf 180–200° erhitzt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Tetramethylendichlorids mit Wasserdampf wird der Rückstand mit Äther ausgezogen. Zur Entfernung von geringen Mengen Tetramethylen-diphthalimid wird die Äther-Lösung einige Stunden mit Eis gekühlt und dann filtriert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt das 1.4-Chlorbutyl-phthalimid als Krystallmasse.

Etwa 20 g des erhaltenen Phthalimids werden mit 100 ccm 30-proz. Kalilauge bis zur Lösung unter Rückfluß gekocht. Es wird mit leuchtender Flamme abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird nochmals etwas Wasser zugegeben, dann wieder zur Trockne gebracht. Dieser Vorgang wird noch 2-mal wiederholt. Die Destillate werden mit starker Salzsäure angesäuert, dann wird eingedampft. Die beim Eindampfen hinterbleibende Krystallmasse wird in wenig absol. Alkohol gelöst. Von kleinen Mengen Tetramethylendiamin-Hydrochlorid (aus Spuren Diphthalimid entstanden) wird abfiltriert. Die Alkohol-Lösung wird eingedampft, wobei sich das Chlorhydrat des Pyrrolidins in nahezu reiner Form abscheidet.

12.71 mg Sbst.: 4.50 mg Pt. — 25.72 mg Sbst.: 9.09 mg Pt. — 24.29 mg Sbst.: 11.64 mg Au.



Um zu sehen, ob nebenher auch 1.4-Amino-butanol gebildet war, wurde das mit Salzsäure versetzte und eingeengte Destillat alkalisch gemacht und das Pyrrolidin mit Äther ausgeschüttelt. 1.4-Amino-butanol, das nach Henry in Äther sehr schwer löslich ist, ließ sich auch nicht in Spuren nachweisen.

³⁾ v. Braun u. Beschke, B. 39, 4112 [1906]. — Die im folgenden geschilderte Reaktion verläuft analog unter Verwendung von Jodbutyl-phthalimid.