

176. N. Schlesinger:
Über α, α' -Dimethyl-pyrrolin- α -carbonsäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. März 1909.)

Bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid und Cyankalium auf Acetonylacetone bildet sich, wie von N. Zelinsky und N. Schlesinger¹⁾ gezeigt wurde, nicht die erwartete Diaminosäure, sondern ein Körper, den die Verfasser, seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach, als α, α' -Dimethyl-pyrrolin- α -carbonsäure ansprachen. Ich habe nun diese Säure näher untersucht.

Die nach dem früher mitgeteilten Verfahren dargestellte Säure wurde in das Chlorhydrat verwandelt, letzteres aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert und nach Volhard analysiert:

0.1093 g Subst.: 24.78 ccm $\frac{1}{40}$ -n. Silbernitratlösung.

$C_7H_{11}NO_2 \cdot ClH$. Ber. Cl 20.52. Gef. Cl 20.67.

Das Chlorhydrat entfärbt momentan Permanganatlösung und schmilzt (in zugeschmolzener Capillare) unter völliger Zersetzung unscharf bei ca. 178°.

Die aus dem Chlorhydrat in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Säure konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden: beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung hinterbleibt eine gummiartige Masse, die bei längerem Stehen zu einer harzähnlichen, kellgelben Substanz eintrocknet. Die freie Säure ist äußerst löslich in Wasser und in Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 72°.

Behufs Feststellung der Konstitution wurden 25 g Säure mit dem doppelten Gewichte Kalk sehr sorgfältig zerrieben und in kleinen Portionen der trockenen Destillation unterworfen. Das mit Wasser versetzte Destillationsprodukt wurde im Wasserdampfströme destilliert, das erhaltene farblose Öl (4 g) vom Wasser getrennt, mit Bariumoxyd getrocknet und sorgfältigst über Bariumoxyd fraktioniert, wobei hauptsächlich folgende zwei Fraktionen erhalten wurden: I. 100—110° II. 163—170°.

Obgleich es mir also, der kleinen Substanzmenge halber, keineswegs gelungen ist, das Gemisch vollkommen zu zerlegen, darf man dennoch wohl nicht bezweifeln, daß es ein Gemisch von α, α' -Dimethyl-pyrrol und α, α' -Dimethyl-pyrrolin ist, wie folgende Versuche zeigen:

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2886 [1907].

Fraktion I bildete ein farbloses Öl von basischem Geruch, das die bekannte Fichtenspan-Reaktion auf Pyrrol nur ganz schwach zeigte, leicht löslich in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure war, von welcher letzterer es nur sehr langsam angegriffen wird.

0.0883 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 740 mm).

$C_6H_{11}N$. Ber. N 14.42. Gef. N 14.55.

Somit lag hier das von Knorr¹⁾ dargestellte α, α' -Dimethyl-pyrrolin vor.

Was nun die Fraktion II anbelangt, so bestand sie der Hauptsache nach aus α, α' -Dimethyl-pyrrol²⁾, denn sie gab eine äußerst stark ausgeprägte Fichtenspan-Reaktion, war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther. Sie löste sich leicht in Salzsäure und konnte durch Ammoniak wieder leicht abgeschieden werden. Die salzsauren Lösungen dieser Fraktion sind viel weniger beständig, als die der oben beschriebenen Fraktion I, indem sie sich sofort röten und langsam verharzen; dennoch sind sie viel beständiger, als Lösungen des Pyrrols selbst.

Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung und wird von Sublimat gefällt, wobei ein weißer, käsiger, in überschüssiger Salzsäure löslicher Niederschlag entsteht.

Analyse der Fraktion II: 0.1100 g Sbst.: 14.3 ccm N (18.5°, 738 mm).

C_6H_9N . Ber. N 14.73. Gef. N 14.47.

Auch diese Fraktion muß nicht ganz rein gewesen sein, denn das spezifische Gewicht d_4^{20} wurde zu 0.922 gefunden, während für das α, α' -Dimethyl-pyrrol 0.934 angegeben wird.

Aus den mitgeteilten Tatsachen ersieht man, daß die aus Acetonyl-aceton, Ammoniumchlorid und Cyankalium entstehende Säure bei der Destillation mit Kalk ein Gemisch von α, α' -Dimethyl-pyrrol und α, α' -Dimethyl-pyrrolin liefert, wodurch die von uns³⁾ für sie angenommene Formel vollständig bestätigt wird.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3492 [1901].

²⁾ Vergl. Ludwig Knorr, diese Berichte **18**, 1565 [1885].

³⁾ Zelinsky und Schlesinger, loc. cit.