

tyrolacton vom Sdp. 202.5—203° (corr.) isoliren und zwar gegen 50 pCt. des angewandten Esters; die Lauge davon gab beim Versetzen mit kohlensaurem Kalium und Ausäthern eine kleine Menge unveränderten  $\gamma$ -Dimethylaminobuttersäuremethylesters, der am Siedepunkt und an den charakteristischen Fällungen mit Pikrinsäure und Goldchlorid erkannt wurde.

### 87. Richard Willstätter und Friedrich Ettliger: Ueber eine Bildung des Pyrrolidinringes.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 9. Januar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

In einer auf die Synthese der  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure und der Hygrinsäure hinielenden Arbeit, deren erste Ergebnisse<sup>1)</sup> bereits mitgetheilt wurden, untersuchten wir die Producte der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf  $\alpha$ - $\delta$ -Dibrompropyl-malonester,  $(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2)$ : es entstehen sowohl Derivate der Diaminoveriersäure wie andererseits Carbonsäuren des Pyrrolidins.

Als vor Kurzem E. Fischer<sup>2)</sup> die  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure als Spaltungsproduct des Caseïns, Eieralbumins und Blutfibrins bei der Hydrolyse durch Salzsäure auffand, war es wichtig, zu entscheiden, ob in dem Pyrrolidinderivat ein primärer Eiweisspaltungskörper vorliegt oder ein Umwandlungsproduct der  $\alpha$ - $\delta$ -Diaminoveriersäure. E. Fischer hat der ersteren Annahme den Vorzug gegeben, einmal, weil auch bei der Spaltung des Caseïns durch Trypsin Pyrrolidincarbonsäure entsteht, und dann, weil Arginin und Ornithin beim Kochen mit Salzsäure keine Pyrrolidincarbonsäure bildeten.

Vielleicht bietet für diese Frage die Beobachtung Interesse, dass sich eine am Stickstoff methylyrte 1.4-Diaminoveriersäure bei der Einwirkung von Salzsäure leicht in *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure umwandelt. Allerdings liegt es uns fern, daraus zu folgern, dass die Pyrrolidincarbonsäure ein secundäres Product der Eiweisspaltung sei; denn es ist wohl möglich, dass die am Stickstoff alkylirte Verbindung eher zum Ringschluss geneigt ist als die Diaminoveriersäure selbst.

Ohne der ausführlichen Veröffentlichung unserer Untersuchung vorzugreifen, wollen wir hier nur kurz anführen, was sich auf diese Bildung des Pyrrolidinderivates bezieht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1160 [1900].

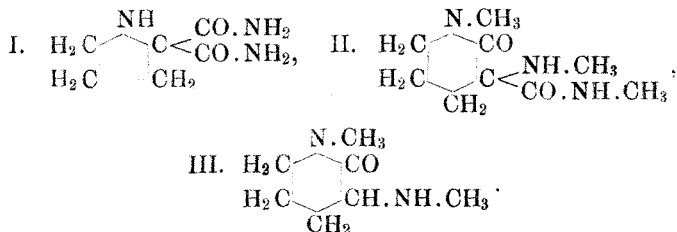
<sup>2)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 33, 151 und 412 [1901].

Aus dem Dibrompropylmalonester, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak ein Diamid (Formel I), welches bei der Hydrolyse zwei Mol. Ammoniak verliert und unter Abspaltung von Kohlensäure in  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure übergeht. Hingegen liefert der bromirte Ester mit Methylamin ein analog zusammengesetztes, aber anders constituirtes Methylamid (Formel II), das beim Verseifen mit Baryt nur 1 Mol. Methylamin abspaltet.

0.4374 g Sbst.: Methylaminchloroplatinat, enthaltend 0.2310 g Pt. —  
0.4171 g Sbst.: Methylaminchloroplatinat, enthaltend 0.2072 g Pt.

$C_9H_{17}O_2N_3$ . Ber. für 1 Mol.  $CH_5N$  15.57. Gef. 16.81, 15.88.

Dabei erhält man 1.4-Dimethyldiaminovaleriansäure oder richtiger ihr inneres Anhydrid (Formel III), das wir in Form prächtig krystallisirender Salze, des Platinats, Aurats und Pikrats, analysirt haben.



Ganz anders verläuft aber die Verseifung mit Salzsäure. Wir erhielten bei vierstündigem Erhitzen des Methylamids mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120—130° glatt das Chlorhydrat der *N*-Methylpyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure oder Hygrinsäure. Dadurch wird dieses Alkaloïdabbauprodukt, das bei unserer Synthese zunächst nur schwierig und in geringer Menge aus den Nebenproducten der Einwirkung von Methylamin auf Dibrompropylmalonester erhalten worden war, leicht zugänglich.

Zur Controlle dieses Resultats haben wir auch hier die abgespaltene Base quantitativ bestimmt; ihre Menge war doppelt so gross als bei der Verseifung in alkalischer Lösung.

0.3733 g Sbst.: Methylaminchloroplatinat, enthaltend 0.3463 g Pt.

$C_9H_{17}O_2N_3$ . Ber. für 2 Mol.  $CH_5N$  31.14. Gef. 29.76.

Die Umwandlung der Dimethyldiaminovaleriansäure in das Pyrrolidinderivat findet übrigens bereits beim Kochen des Methylamids mit Salzsäure am Rückflusskühler statt, allerdings langsamer; bei zwölfstündigem Kochen gab die Bestimmung des hydrolytisch gebildeten Amins einen zwischen 1 Molekül und 2 Molekülen liegenden Werth; nach über 100 Stunden dauerndem Kochen, wobei die Flüssigkeit täglich auf's Neue mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, war die Abspaltung der fester gebundenen zweiten Aminogruppe vollständig.

1. Hydrolyse durch 12-stündiges Kochen. 0.3490 g Sbst.: Methylaminchloroplatinat, enthaltend 0.2886 g Pt. — 2. Hydrolyse durch 107-stündiges Kochen. 0.5085 g Sbst.: Methylaminochloroplatinat, enthaltend 0.4360 g Pt.

$C_3H_{17}O_2N_3$ . Ber. 1 Mol.  $CH_5N$  15.57, 2 Mol.  $CH_5N$  31.14.

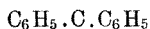
Gef. 1. 26.52, 2. 30.66.

Wir sind damit beschäftigt, das Verhalten von Tetramethylen-diamin und Pentamethylen-diamin gegen wässrige Salzsäure zu untersuchen.

### 88. F. Kehrman: Zwei Berichtigungen.

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Wie mir Hr. M. Gomberg brieflich mittheilt, ist die von mir und Wentzel<sup>1)</sup> für das sogen. Triphenylmethyl bevorzugte chinoide Formel



nicht von Norris und Sanders, sondern von ihm selbst zuerst vorgeschlagen worden.

Ferner ist in der kürzlich veröffentlichten Mittheilung von E. Börnstein<sup>2)</sup> unter die, S. 4350 unten, gemachten Litteraturangaben über früher beobachtete Fälle von sterischer Hinderung, nach freundlicher Benachrichtigung des Autors die Mittheilung von Nietzki und Kehrman, diese Berichte 20, 613 [1887] irrthümlich hineingerathen. Zur Wahrung meiner Priorität in dieser Sache halte ich einen kurzen Hinweis hierauf für zweckentsprechend.

### 89. Br. Pawlowski: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Durch ein Versehen ist mir<sup>3)</sup> entgangen, dass Phenacetin *p*-Acetphenetidin ist, und dass dieser Körper schon im Jahre 1887 von O. Hinsberg<sup>4)</sup> dargestellt und untersucht wurde, seit welcher Zeit er auch in allgemeiner Verwendung steht.

Meine Erwähnung also, dass dieser Körper in der Litteratur nicht vorkommt, ist unrichtig und muss gestrichen werden. Ich bin Hrn. Dr. O. Hinsberg dankbar, dass er meine Aufmerksamkeit auf diesen groben Fehler, den ich hiermit gut mache, gelenkt hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3815 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 4348 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 110 [1902].

<sup>4)</sup> Vgl. Pharm. Centralhalle 1887, 583; Ann. d. Chem. 305, 276 [1899].