

Über ein dimeres N-Vinylpyrrolidon und das 1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthan

Von

J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba und E. Wolf

Aus dem I. und II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 18. Juni 1956)

Es wird das Verhalten von N-Vinylpyrrolidon gegen trockenen Chlorwasserstoff und gegen verdünnte wäßrige Salzsäure untersucht. Im ersten Fall erfolgt die Bildung eines kristallisierten dimeren Produktes, dem auf Grund der Abbaureaktionen die Konstitution eines 1,3-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-buten-(1) (I) zukommt. Im zweiten Fall tritt Acetaldehydabspaltung ein und es bildet sich das 1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthan (V), das auch auf andere Weise erhalten werden kann. Diese Verbindung erleidet mit Salzsäure eine weitere Zersetzung zu Acetaldehyd und γ -Aminobuttersäure. Die Kinetik der Zersetzung von N-Vinylpyrrolidon und von V und die Reaktionsmechanismen für die Bildung der Verbindungen I und V werden erörtert.

Die vorliegende Arbeit geht auf zwei voneinander unabhängige Beobachtungen zurück, die bei Versuchen zur Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP) gemacht wurden. Die eine betrifft das Verhalten von NVP in Berührung mit Phosphorpentoxyd, das zur Trocknung zugesetzt wurde. Es trat hier eine langsame Umwandlung in ein hochviskoses Produkt mit etwa doppeltem Molekulargewicht ein¹. Diese Beobachtung zeigte, daß NVP zu den ungesättigten Verbindungen gehört, die einer kationischen Polymerisation zu niedrigmolekularen Produkten zugänglich sind.

Die zweite Beobachtung wurde an einer NVP-Probe gemacht, die etwas Wasser enthielt und in welcher es innerhalb eines längeren Zeitraumes zur Bildung größerer Mengen einer kristallinen Substanz kam. Hier schien es interessant, die zunächst völlig unklaren Entstehungs-

¹ J. W. Breitenbach und A. Schmidt, Mh. Chem. 82, 833 (1952).

bedingungen der Verbindung aufzuklären. Es zeigte sich bald, daß ein gewisser Zusammenhang mit der ersten Beobachtung bestand, da sich ergab, daß die Bildung der Substanz durch anwesenden Chlorwasserstoff ausgelöst worden war. Allerdings wies die Analyse dieser kristallisierten Verbindung darauf hin, daß es sich nicht um ein einfaches Polymeres des NVP handeln konnte. Daher entschlossen wir uns, eine eingehende Untersuchung der Umsetzungsprodukte des NVP mit Chlorwasserstoff und ihrer Entstehungsbedingungen durchzuführen².

Das Verhalten von NVP gegen trockenen Chlorwasserstoff

Leitet man nur wenige Sekunden lang trockenen Chlorwasserstoff in reines NVP, so findet eine exotherme Reaktion statt, die zu einer Viskositätszunahme und nach längerem Stehen zu einer fast durchgreifenden Kristallisation führt. Beim Umlösen des Kristallisats aus Aceton-Äther wurden Nadeln vom Schmp. 75° erhalten. Die Analyse und Molgewichtsbestimmung ergaben mit der Zusammensetzung eines Dimeren $C_{12}H_{18}O_2N_2$ befriedigend übereinstimmende Werte.

In Abb. 1 ist das IR-Absorptionsspektrum der Substanz wiedergegeben. In KBr ist im Bereich von 6μ zwar nur eine Bande deutlich sichtbar, was für eine gesättigte Verbindung sprechen würde, bei der Aufnahme in CCl_4 ist aber die $C=C$ -Doppelbindungsbande deutlich zu erkennen. Gegenüber dem monomeren NVP (Abb. 3, Kurve I) ist das Intensitätsverhältnis

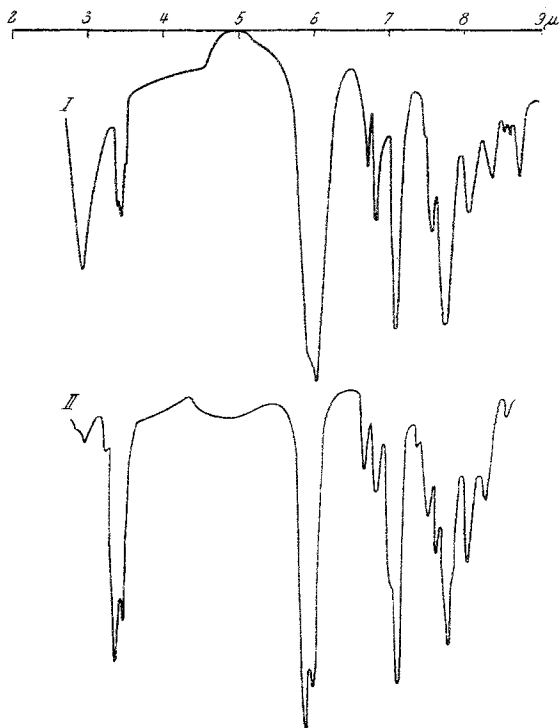


Abb. 1. IR-Spektren des dimeren N-Vinylpyrrolidons in KBr (Kurve I) und in CCl_4 (Kurve II)

² Die wichtigsten Ergebnisse wurden bereits in kurzen Mitteilungen veröffentlicht: J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba und E. Wolf, Naturwiss. 42, 155, 440 (1955).

sehr zugunsten, der C=O-Frequenz verschoben, ein Hinweis darauf, daß eine C=C-Doppelbindung im Dimeren auf zwei C=O-Bindungen kommt.

Deutlich kommt der ungesättigte Charakter des Dimeren auch in den UV-Absorptionsspektren (Abb. 2) zum Ausdruck. Während nämlich das Polyvinylpyrrolidon ein UV-Absorptionsspektrum von 210 m μ zeigt, liegt das des Dimeren bei 240 m μ , also langwelliger als das Absorptionsmaximum des Monomeren bei 235 m μ .

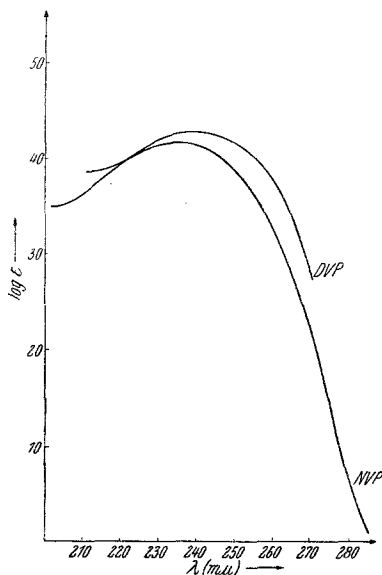


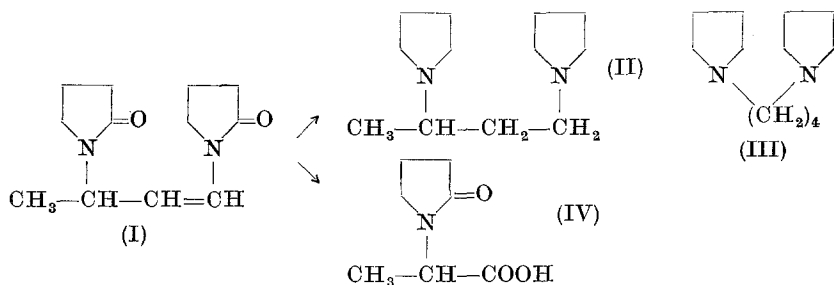
Abb. 2. UV-Spektren des dimeren N-Vinylpyrrolidons (DVP) und des N-Vinylpyrrolidons (NVP)

Chemisch wurde die Anwesenheit einer Doppelbindung durch katalytische Hydrierung mit PtO₂ nach *Adams*, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde, nachgewiesen. Durch den Nachweis der Doppelbindung war auch die offenkettige Verknüpfung der beiden Pyrrolidonringe bewiesen.

Bekanntlich lassen sich Lactame mit LiAlH₄ zu den sauerstofffreien Basen reduzieren. Das bei der katalytischen Hydrierung erhaltene Produkt wurde nun einer solchen Reduktion unterworfen, wobei die erwartete sauerstofffreie, zweisäurige Base entstand, die ein Dipikrat vom Schmp. 145° gab.

Die C-Methylbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* ergab sowohl für das Dimere wie für sein Hydrierungs- bzw. Reduktionsprodukt weitaus geringere Werte, als für eine C-Methylgruppe berechnet werden.

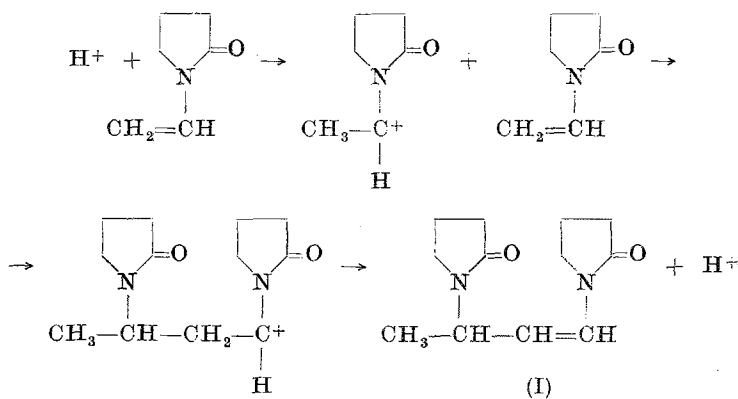
Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß das Ergebnis der C-Methylbestimmung in vielen Fällen stark strukturabhängig ist. So wurden



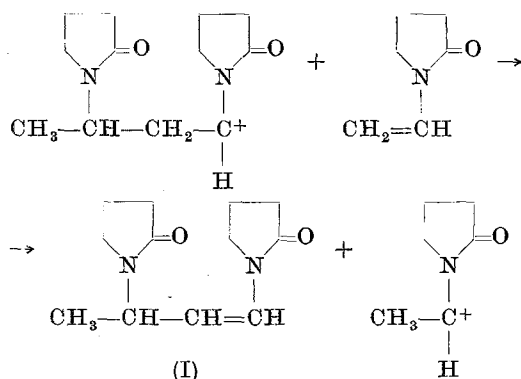
schließlich zur Entscheidung der Frage, ob im dimeren NVP eine verzweigt- oder geradkettige Verknüpfung der beiden Pyrrolidonkerne vorliegt, die

beiden in Betracht kommenden Reduktionsprodukte II und III synthetisiert. Es zeigte sich, daß das aus 1,3-Dibrombutan und Pyrrolidin in Methanol unter Zusatz von KOH hergestellte Diamin nach dem Schmp. und Mischschmp. des Pikrates identisch war mit der Abbaubase. Damit war die verzweigte Kette gemäß Formel II bewiesen. Zur Feststellung der Doppelbindung im Dimeren wurde es mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Aus der Oxydationslösung wurden die α -(1-Pyrrolidonyl)-propionsäure vom Schmp. 129° (IV) und als Hydrochlorid die γ -Aminobuttersäure isoliert und identifiziert. Die zum Vergleich benötigte Pyrrolidonylpropionsäure wurde durch Verseifung des aus Pyrrolidonatrium und α -Brompropionsäureester gewonnenen Esters erhalten. Diese Ergebnisse beweisen die Konstitution I des dimeren N-Vinylpyrrolidons vom Schmp. 75°. Die Bildung von α -Pyrrolidon, das durch Aufspaltung in γ -Aminobuttersäure übergeht, ist so zu erklären, daß eine bei dieser Oxydation gebildete α -Pyrrolidon-N-carbonsäure leicht decarboxyliert wird. Weiters wurde bei der Oxydation unter den angegebenen Bedingungen eine Säure von der Molekularformel $C_8H_{13}O_3N$ erhalten, für die — ohne daß vorläufig eine nähere Untersuchung angestellt wurde — die Formel einer β -(1-Pyrrolidonyl)-buttersäure in Frage kommt. Für ihre Bildung ist ein analoges Schema in Betracht zu ziehen, das später beim NVP zur Erklärung der Ablösung der Vinylgruppe vom Pyrrolidonkern als Acetaldehyd erörtert wird (S. 586).

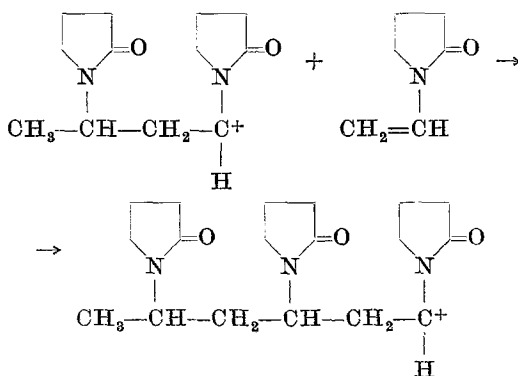
Was den Reaktionsmechanismus anlangt, so hat man es bei der Dimerisation des NVP mit einer kationischen Polymerisation zu tun. Das wachsende Kettenende trägt hier die positive Ladung. Es scheint folgender Mechanismus vorzuliegen:



Zur Erklärung der bevorzugten Bildung des Dimeren muß im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus angenommen werden, daß die Reaktion



sehr viel schneller verläuft als



Interessant ist der Unterschied des Verhaltens von Styrol und NVP gegen saure Agenzien. Durch Einleiten von HCl in Styrol bei 20° erfolgt in langsamer Reaktion die Bildung von α -Chloräthylbenzol³, bei höherer Temperatur daneben auch die Bildung niedrigmolekularer Polymerer. Das Erhitzen von Styrol mit wäßriger Salzsäure ist eine präparative Methode zur Darstellung von flüssigem Distyrol⁴. Im Gegensatz dazu liefert NVP bei Raumtemperatur mit wenig Chlorwasserstoff das Dimere, während es mit wäßriger Salzsäure den später beschriebenen Zerfall erleidet. Schließlich ist auch das Verhalten gegen Phosphorpentoxyd unterschiedlich; hier polymerisiert das Styrol sehr heftig, während bei NVP eine langsame Dimerisation erfolgt.

Die Umsetzung des NVP mit wäßriger Salzsäure

Setzt man dem NVP wäßrige Salzsäure zu, so tritt ebenfalls eine

³ J. W. Breitenbach und A. Maschin, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 175 (1940).

⁴ E. Erlenmeyer, Ann. Chem. 135, 122 (1865).

exotherme Reaktion ein; das sofortige Auftreten von Acetaldehyd⁵ zeigt aber, daß es sich nicht um eine einfache Dimerisation handeln kann. Die Reaktion erfolgte in optimaler Weise beim Zusatz von ein Zehntel des NVP-Volumens an 5%iger Salzsäure. Die viskoser werdende Lösung kristallisierte nach einigem Stehen vollkommen durch. Auch beim Arbeiten in Ätherlösung unter Kühlung wurden hohe Ausbeuten erzielt. Die Verbindung ließ sich durch Destillation im Hochvak. und Umlösen reinigen und schmolz dann bei 88°. Die Analysen und Molgewichts-

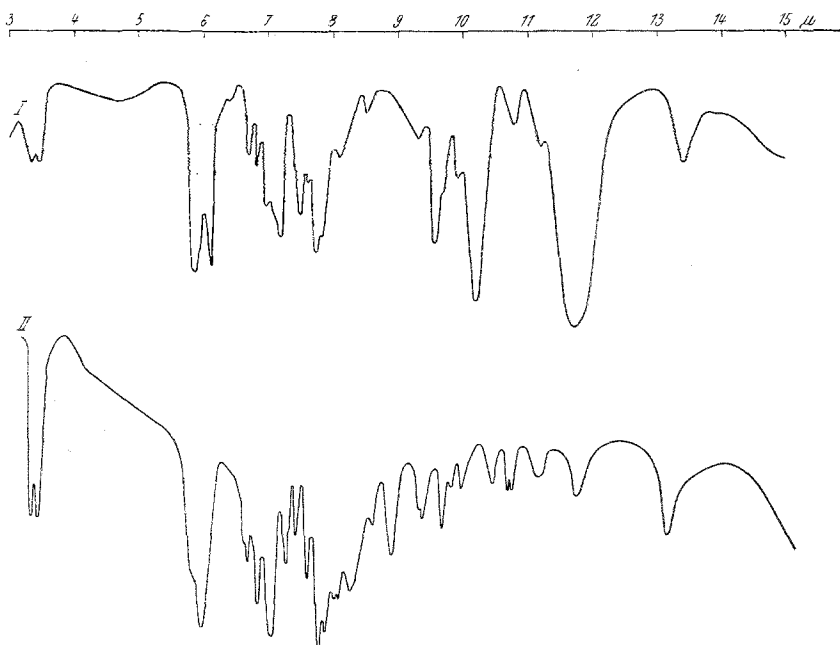
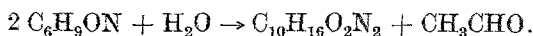


Abb. 3. IR-Spektren des NVP (Kurve I, homogen zw. Platten) und des 1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthans (Kurve II, aufgeschmolzen)

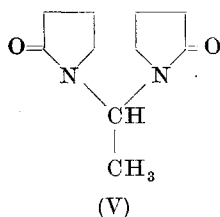
bestimmung stimmten auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2N$. Die Bestimmung des Acetaldehyds als p-Nitrophenylhydrazon wies auf die Bildung eines Mols des Aldehyds bei dieser Reaktion hin, so daß sich folgende Reaktionsgleichung ergibt:



Wie aus dem Vergleich des IR-Absorptionsspektrums der Verbindung vom Schmp. 88° mit dem des NVP hervorgeht (Abb. 3), ist zwar noch

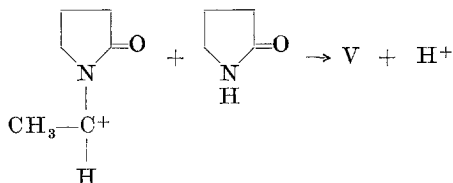
⁵ Bei W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, Weinheim: Verlag Chemie, 1954, S. 13, wird die Zersetzung des NVP in saurer Lösung unter Abspaltung von Acetaldehyd erwähnt, ohne daß näher auf die Reaktion eingegangen wird.

die C=O-Frequenz bei $5,96\mu$ vorhanden, nicht mehr aber die C=C-Frequenz bei $6,13\mu$. In Übereinstimmung damit nahm die Verbindung beim Versuch der katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf.



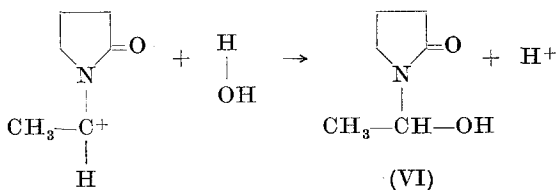
Die Anwesenheit einer C-Methylgruppe konnte nach *Kuhn-Roth* nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit wäßriger Salzsäure wurden γ -Aminobuttersäure und Acetaldehyd erhalten. Aus all diesen Ergebnissen folgt für die Verbindung die Konstitution V.

Sie wird durch eine weitere von uns gefundene Bildungsreaktion bestätigt. Man erhält die Verbindung V in guter Ausbeute, wenn man in ein äquimolares Gemisch von α -Pyrrolidon und NVP trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Im Sinne des bei der Dimerisation angeführten kationischen Mechanismus bedeutet das, daß die Reaktion

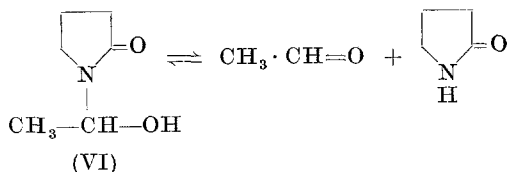


unter diesen Bedingungen noch rascher stattfindet als die zur Dimerisation führende Addition des Kations an die Doppelbindung des NVP.

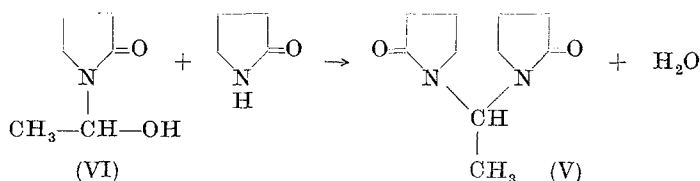
Diese Bildungsreaktion ist auch geeignet, ein Licht auf die Entstehung der Verbindung vom Schmp. 88° bei der Zersetzung des NVP in wäßrig-saurem Milieu zu werfen. Es wird offenbar zuerst unter Wasseraufnahme α -Pyrrolidon und Acetaldehyd gebildet. Diese Reaktion läßt sich analog der oben angegebenen formulieren.



Die Hydroxyäthylverbindung VI zersetzt sich weiter in einer Gleichgewichtsreaktion zu Acetaldehyd und α -Pyrrolidon. Dieses kann dann mit NVP nach der oben formulierten Reaktion die Verbindung V liefern.



Allerdings ist die Bildung des Bis-pyrrolidonyläthans nicht an die Anwesenheit von NVP gebunden. Wie bereits in einer kurzen Mitteilung⁶ berichtet wurde, läßt sich die Verbindung auch durch Umsetzung von α -Pyrrolidon und Acetaldehyd im Molverhältnis 2:1 beim Erwärmen in salzsaurer Lösung in guter Ausbeute erhalten. Man kann annehmen, daß die zuerst entsprechend der oben angegebenen Gleichgewichtsreaktion entstehende Verbindung VI mit einem weiteren Molekül α -Pyrrolidon unter Bildung von V reagiert⁷.



Bedenkt man, daß in der wäßrigen Lösung der Acetaldehyd teilweise als Hydrat vorliegt, so ergibt sich eine gewisse Analogie im Verhalten des Pyrrolidonylrestes und der Hydroxylgruppen, bzw. zwischen der Bispyrrolidonylverbindung und dem Aldehydhydrat, wobei erstere aber stabiler ist.

Die Zersetzung des Bispyrrolidonyläthans (V) in saurer Lösung

Daß die Bildung der Verbindung V aus α -Pyrrolidon und Acetaldehyd eine Gleichgewichtsreaktion ist, zeigt sich am besten an ihrer Zersetzung in saurer Lösung. Schon bei 20° kann in 0,05 n HCl nach 160 Stdn.

Tabelle 1. Zersetzung des 1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthans (V) in saurer Lösung

Reaktions- temperatur °C	Konzentration von V Mol/l	Konzentration des HCl Mol/l	Reaktionsdauer Stunden	Gebildeter Acet- aldehyd* in % des gesamt möglichen
70	0,1	1	0,5	39,0
			5	63,8
			10	81,4
20	0,25	0,1	72	7,2
	0,50	0,05	161	5,5

* Die Bestimmungsmethode ist im experimentellen Teil (S. 592) angegeben.

⁶ J. W. Breitenbach und E. Wolf, Mh. Chem. 87, 367 (1956).

⁷ Auch die Reaktion zwischen α -Pyrrolidon und Formaldehyd verläuft in analoger Weise, wobei die Methylolverbindung als Zwischenprodukt angenommen werden kann. Siehe dazu W. Reppe, Ann. Chem. 596, 158 (1955).

eine Acetaldehydmenge nachgewiesen werden, die einer etwa 5%igen Zersetzung entspricht. Sowohl durch Erhöhung der Temperatur wie der Säurekonzentration kann die Zersetzungsgeschwindigkeit stark erhöht werden. Einige quantitative Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Zersetzung des NVP in saurer Lösung

Im Gegensatz zu der langsamen Zersetzung von V verläuft die des NVP in wäßriger Salzsäure, die zur Bildung von Acetaldehyd und V führt, sehr rasch. Tabelle 2 bringt quantitative Ergebnisse der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit von NVP in saurer Lösung.

Die Geschwindigkeiten wurden durch Messung der NVP-Konzentration nach der

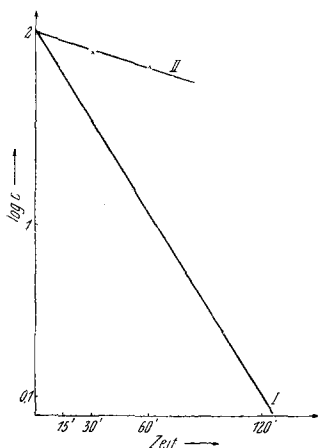


Abb. 4. Zersetzungen von NVP in 0,05 n HCl (Kurve I) und in 0,01 n HCl (Kurve II)

Tabelle 2. Zersetzung des N-Vinylpyrrolidons in saurer Lösung bei 20°

HCl-Konzentration Mol/l	Reaktionsdauer Minuten	NVP-Konzentration in % der Ausgangs- konzentration
0,01	30	77,8
	60	66,3
0,05	15	55,2
	30	34,5
	60	12,0
	120	1,3

jodometrischen Methode von *Siggia* und *Edsberg*⁸ durchgeführt, die entsprechend den Angaben von *Kerckow*⁹ auf das NVP anwendbar sind.

In Abb. 4 ist der Reaktionsverlauf logarithmisch dargestellt. Die Zersetzung des NVP verläuft nach einem Gesetz erster Ordnung. Es wird eine praktisch vollständige Umsetzung erreicht. Die Geschwindigkeit ist der Konzentration der Salzsäure proportional. Es handelt sich also, in Übereinstimmung mit dem früher angegebenen Mechanismus der Reaktion, um eine säurekatalysierte Hydrolyse.

Experimenteller Teil

Darstellung des 1,3-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-buten-(1) (I)

In 10 g reines (vor der Verwendung in sauerstofffreiem N₂-Strom destilliertes) N-Vinylpyrrolidon wurde durch eine Kapillare ungefähr 10 Sek. lang

⁸ S. *Siggia* und R. L. *Edsberg*, *Analyt. Chemistry* **20**, 762 (1948).

⁹ F. W. *Kerckow*, zitiert bei W. *Reppe*⁵, S. 25.

ein getrockneter HCl-Gasstrom eingeleitet. In den Eisschrank gestellt, wurde die Flüssigkeit immer viskoser und kristallisierte schließlich vollständig durch. Die gepulverte, in Aceton unter Rückfluß gelöste Substanz kristallisierte nach Zusatz von etwas absol. Äther in büschelförmig angesetzten weißen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Die Mutterlauge ergab beim Einengen ein viskoses Öl, das bei 0,02 Torr und 145 bis 150° (Luftbadtemp.) überdestillierte. Aus dieser Fraktion konnten noch weitere Mengen des Kristallisates erhalten werden. Ausbeute insgesamt 9,09 g, das sind 90,9 g d. Th. Die etwas hygroskopische Substanz zeigt nach 3maligem Umlösen aus Aceton einen Schmp. von 75°.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64,84, H 8,16, N 12,61.

Gef. C 64,82, H 8,33, N 12,57.

Molgewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol): Ber. 222,28. Gef. 222,30.

C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH₃ 6,76. Gef. 1,22.

Katalytische Hydrierung: 0,5 g der dimeren Verbindung (I) wurden in 10 ml Eisessig mit Pt aus 0,1 g PtO₂ hydriert. Die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff erfolgte sehr rasch (ber. 50,6 ml, gef. 51,4 ml bei Normalbedingung.). Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung im Vak. eingengt und der Rückstand im Kugelrohr zwischen 130 bis 135°/0,02 Torr (Luftbadtemp.) destilliert. Das Hydrierungsprodukt wurde in quantitativer Ausbeute als eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit erhalten.

$C_{12}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 64,26, H 8,99. Gef. C 64,12, H 8,82.

C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH₃ 6,70. Gef. 4,13.

Reduktion des Hydroproduktes mit LiAlH₄ (II): 0,97 g frisch destillierte Dihydroverbindung wurden in 60 ml absol. Äther gelöst und mit 1 g LiAlH₄ 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurde zuerst etwas Wasser und dann 25 ml 30%ige NaOH zugesetzt. Bei der nun folgenden Extraktion mit Äther wurde eine farblose, hygroskopische, flüssige Base (II) erhalten, die bei 12 Torr zwischen 120 bis 125° überdestillierte. Ausbeute: 0,78 g, das sind 95% d. Th.

C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH₃ 7,74. Gef. 2,90.

Dipikrat: 0,09 g Base wurden in äther. Lösung mit einem Überschuß von äther. Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat fiel zuerst ölig aus und wurde nach einiger Zeit kristallin. Abdekantiert und mit Äther gewaschen, wurde es aus Methanol-Aceton umgelöst und in Form gelber Nadeln vom Schmp. 144 bis 145° erhalten.

$C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 C_6H_4O_7N_3$. Ber. C 44,03, H 4,62. Gef. C 44,32, H 4,84.

1,3-Bis-(1'-pyrrolidyl)-butan (II): 5 g Pyrrolidin und 7,6 g 1,3-Dibrombutan wurden in 20 ml Methanol gelöst und 4 Stdn. am Wasserbad erwärmt, wobei nach und nach 4 g KOH in methanol. Lösung zugefügt wurden. Nach Filtration vom ausgeschiedenen KBr wurde die methanol. Lösung mit HCl angesäuert und eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde im Wasserstrahlvak. bei 115 bis 125° (Luftbadtemp.) destilliert.

Das Pikrat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Aceton bei 144°. Der Mischschmp. mit dem Basenpikrat vom Schmp. 144 bis 145° ergab keine Depression.

1,4-Bis-(1'-pyrrolidyl)-butan (III): 0,2 g Tetramethyldiamin-hydrochlorid und 0,77 g 1,4-Dijodbutan wurden mit 20 ml Äther überschichtet und tropfenweise eine Lösung von 0,12 g NaOH in 1 ml H₂O zugefügt. Nach 1 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wurde die gleiche Menge Lauge zugesetzt und der Vorgang nach einer weiteren Std. nochmals wiederholt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, die Base mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit starker Lauge wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Sie ging bei 120°/10 Torr über.

Das Pikrat wurde mit äther. Pikrinsäure gefällt und aus Aceton-Methanol umgelöst. Schmp. 155 bis 156°.

C₁₂H₂₄N₂ · 2 C₆H₄O₇N₃. Ber. C 44,03, H 4,62. Gef. C 44,24, H 4,72.

Oxydation der Verbindung I: 2 g Substanz wurden in 10 ml 2 n H₂SO₄ gelöst, mit einer Lösung von 2,4 g CrO₃ in 10 ml Wasser nach und nach versetzt und 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurden die Cr- und SO₄-Ionen mit einer heißen Ba(OH)₂-Lösung ausgefällt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus der schwach alkalisch gemachten Lösung konnten nach der Extraktion mit Äther 0,09 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten werden, die bei der Destillation zwischen 120 bis 125°/10 Torr überdestillierte.

Diese Verbindung wurde nun mit 10 ml HCl 1 : 1 unter Rückfluß erhitzt und nach 2 Stdn. im Vak. eingedampft. Der kristallin. Rückstand konnte aus siedendem Äthanol unter Zusatz von etwas Äther umgelöst werden. Die plättchenförmigen Kristalle zeigten nach dem Trocknen im Ölvak. bei 60° einen Schmp. von 132 bis 133°. Sie konnten durch Mischschmp. als Hydrochlorid der γ -Aminobuttersäure identifiziert werden.

Die alkalische Oxydationslösung wurde nun zur Isolierung der Säuren mit HCl angesäuert und mit Äther 48 Stdn. extrahiert. Es wurden insgesamt 0,64 g Extrakt erhalten, welcher bei der Destillation im Kugelrohr bei 130 bis 135°/0,02 Torr 0,54 g eines farblosen viskosen Öles ergab, während als tiefsiedender Vorlauf weitere 0,1 g α -Pyrrolidon erhalten wurden. Durch mehrfaches Umkristallisieren gelang es, aus der hochsiedenden Fraktion zwei kristall. Substanzen zu gewinnen. Aus Aceton-Äther kristallisierten zuerst Nadeln aus, die einen Schmp. von 140 bis 142° zeigten. Der Mischschmp. mit synthet. Pyrrolidonylessigsäure vom Schmp. 145° ergab eine Depression. Die Analyse spricht für das Vorliegen der β -(1-Pyrrolidonyl)-buttersäure.

C₈H₁₃O₃N. Ber. C 56,12, H 7,61, N 8,18. Gef. C 55,50, H 7,50, N 8,20.

Aus der Mutterlauge kristallisierte nach einiger Zeit beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels eine zweite Säure aus, die aus Aceton umgelöst zwischen 127 bis 129° schmolz. Der Mischschmp. mit synthet. α -(1-Pyrrolidonyl)-propionsäure (IV) vom Schmp. 128 bis 129° gab keine Depression.

C₇H₁₁O₃N. Ber. C 53,49, H 7,05, N 8,91. Gef. C 53,13, H 6,77, N 8,26.

Synthese der Pyrrolidonyl-propionsäure (IV): 0,7 g Pyrrolidonnatrium wurden mit 1,40 g α -Brompropionsäureester (10%iger Überschuß) in 20 ml absol. Benzol 3 Stdn. maschinell geschüttelt, dann filtriert und das Lösungsmittel, zuletzt im Vak., abgedampft. Der ölige Rückstand wurde nun im Ölvak. destilliert. Nach Abtrennung des Vorlaufes bei 70 bis 80°/1 Torr gingen bei 110°/0,01 Torr 0,5 g Ester über, der mit einer Lösung von 0,1 g NaOH in 10 ml absol. Äthanol durch 3stünd. Kochen unter Rückfluß verseift wurde. Aus dem salzsauren Eindampfrückstand konnte durch Extraktion

mit CHCl_3 in 20%iger Ausbeute eine Verbindung erhalten werden, welche im Hochvak. bei 135 bis 140° überdestillierte und sofort kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Aceton wurde die Säure in Form feiner Nadeln vom Schmp. 128 bis 129° erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 53,49, H 7,05. Gef. C 53,77, H 7,17.

1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthan (V)

5 g frisch dest. NVP wurden in 20 ml absol. Äther gelöst und unter Kühlung mit verd. HCl (0,41 ml H_2O und 0,1 ml konz. HCl) versetzt. Es wurde so lange geschüttelt, bis die Lösung klar geworden war, dann in den Eiskasten gestellt und zirka 24 Stdn. bei 0° belassen. Die Substanz kristallisierte in farblosen Kristalldrusen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Die Ätherlösung enthielt den bei der Reaktion entstandenen Acetaldehyd, welcher in einem gesonderten Versuch als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 128° nachgewiesen und bestimmt wurde. Ausbeute 82,5 d. Th. Durch Abdestillation des Lösungsmittels wurde die Mutterlauge der Substanz vom Acetaldehyd befreit und der verbleibende ölige Rückstand durch Destillation im Hochvak. bei 110 bis 120° gereinigt. Die so erhaltenen Anteile wurden vereinigt und mehrfach aus Aceton-Äther umgelöst. Ausbeute 4,02 g, das sind 91% d. Th. Derbe weiße Kristalle vom Schmp. 87,5 bis 88,5°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 61,20, H 8,22, N 14,28.
Gef. C 61,23, H 8,32, N 14,36.

Molgewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol): Ber. 196. Gef. 199.
C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C- CH_3 7,66. Gef. 7,74.

Salzsäurespaltung: 1 g Substanz wurde in 10 ml HCl 1:1 unter Durchleiten von N_2 am Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und der abgespaltene Acetaldehyd aufgefangen und als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen. Die salzsaure wäßr. Lösung wurde nun zur Trockene eingedampft und der Rückstand 3mal mit Äther digeriert. In der wäßr. Lösung des Rückstandes wurde die vorliegende Aminosäure durch Zusatz von frisch gefälltem Ag_2CO_3 aus ihrem Hydrochlorid in Freiheit gesetzt, durch Einleiten von H_2S von Ag-Ionen völlig befreit, filtriert, im Vak. zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand in Methanol unter Rückfluß gelöst. Beim Einengen der Lösung kristallisierte die Aminosäure aus. Sie zeigte nach 3maligem Umlösen einen Schmp. von 193 bis 194°. Der Mischschmp. mit γ -Aminobuttersäure vom Schmp. 195° gab keine Depression.

Weitere Synthesen des Bispyrrolidonyläthans (V)

A. Aus NVP und α -Pyrrolidon: In ein Erlenmeyer-Kölbchen, welches molare Mengen NVP (1,11 g) und α -Pyrrolidon (0,865 g) enthielt, wurde ganz kurz HCl-Gas eingeleitet. Es trat unter Erwärmung spontane Kristallisation ein. Das aus Aceton-Äther umkristallisierte Produkt zeigte einen Schmp. von 86 bis 88°. Der Mischschmp. mit V lag bei gleicher Temperatur. Ausbeute 0,505 g, das sind 55,5% d. Th.

B. Aus α -Pyrrolidon und Acetaldehyd: 7,86 g α -Pyrrolidon wurden mit 1,85 g frisch dest. Acetaldehyd und 6 ml Wasser versetzt, mit 0,3 ml konz. HCl kongosauer gemacht und 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit NaOH wurde die Lösung im Vak. eingengt und die verbleibende Flüssigkeit im Kugelrohr fraktioniert destilliert. Die im

Ölvak. zwischen 110 bis 130° siedende Fraktion kristallisierte noch während der Destillation. Das Kristallisat wurde in wenig Aceton gelöst, mit gekühltem Äther überschichtet und angeimpft. Die Substanz kristallisierte über Nacht im Eisschrank in feinen nadelförmigen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. nach 2maligem Umlösen aus Aceton-Äther 87,5°. Ausbeute 5,14 g.

Bei einem Versuch zur quantitativen Verfolgung des Acetaldehydumsatzes wurde eine Mischung, die 0,1 m an α -Pyrrolidon, 0,05 m an Acetaldehyd und 0,1 n an HCl war, 18 Std. bei 20° reagieren gelassen. Der Acetaldehyd wurde als Bisulfitverbindung gebunden und das überschüssige Bisulfit jodometrisch bestimmt. Aus mehreren Ansätzen ergab sich ein Durchschnittswert von 15% nicht umgesetzten Acetaldehyds, was also einem 85%igen Umsatz entspricht.

Die UV-Spektren wurden in alkohol. Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, die IR-Spektren mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer aufgenommen.

Wir möchten auch an dieser Stelle der Badischen Anilin und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons unseren herzlichen Dank aussprechen.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir Herrn *F. Grass* (I. Chem. Inst.), für die Durchführung der Mikroanalysen den Herren Dr. *G. Kainz* (II. Chem. Inst.) und Dr. *W. Padowetz* (I. Chem. Inst.).

Zur Frage des Glukosegehaltes des Inulins

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Holzer, H. Wittmann und A. Zinke

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 1. Juni 1956)

In Inulinhydrolysaten wird stets Glukose gefunden. Damit im Zusammenhang wurde mehrfach die Frage diskutiert, ob sie einen Bestandteil des Inulinmoleküls darstellt oder ob ihre Anwesenheit auf eine Verunreinigung des Inulins zurückzuführen ist^{1,2}. Die Frage ist bis heute wohl noch nicht endgültig entschieden; während z. B. *Schlubach*

¹ Siehe z. B. *H. H. Schlubach* und *H. Knoop*, Ann. Chem. **497**, 216/17 (1932).

² Siehe z. B. *R. Dedonder*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 1442 (1951). — *D. J. Bell* und *A. Palmer*, J. Chem. Soc. London **1952**, 3763.