

Das Platin-Doppelsalz, aus der wässrigen Lösung des Nitrats mittels Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet gelbrothe, goldglänzende Blättchen, welche, in Wasser unlöslich, sich ohne Zersetzung bei 105° trocknen lassen.

($C_{28}H_{19}N_2O_2$)₂PtCl₆. Ber. Pt 15.75. Gef. Pt 15.60.

Genf, 19. März 1899. Universitätslaboratorium.

137. Julius Schlinck: Zur Kenntniss des Pyrrolidins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Das Pyrrolidin, welches bei der Reduction des Pyrrolins¹⁾, des Aethylencyanids²⁾ und des Succinimids³⁾ entsteht, ferner aus salzaurem Tetramethylendiamin durch Destillation⁴⁾ und durch Alkali aus δ-Chlorbutylamin⁵⁾ erhalten wird, ist ziemlich schwer zugänglich und daher noch wenig untersucht.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. S. Gabriel habe ich einige Versuche ausgeführt, welche auf eine bequemere Herstellungsmethode des Pyrrolidins, sowie auf die Darstellung einiger bis jetzt unbekannter Pyrrolidinderivate abzielten.

I. Pyrrolidin aus δ-Phenoxybutylamin.

Die von S. Gabriel angegebene Darstellungsmethode geht vom Trimethylenchlorobromid, Cl. CH₂.CH₂.CH₂.Br, aus, das zunächst durch Cyankalium in γ-Chlorbutyronitrit, Cl.CH₂.CH₂.CH₂.CN, übergeführt und dann mit Phenolnatrium in Phenoxybutyronitrit, C₆H₅O.(CH₂)₃.CN, verwandelt wird. Letzteres führt man durch Reduction mittels Natrium in alkoholischer Lösung in das Phenoxybutylamin, C₆H₅O.(CH₂)₄.NH₂, über, welches mit concentrirter Salzsäure bei 180–185° salzaures δ-Chlorbutylamin, Cl.(CH₂)₄.NH₂, ergiebt. Diese Base wird durch Kali in Pyrrolidin verwandelt. Bei Wiederholung dieses Verfahrens habe ich aus 200g Trimethylenchlorobromid ca. 15 g Pyrrolidin, also nur ca. 17 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Ich versuchte daher, diese Darstellungsweise rationeller zu gestalten.

II. Pyrrolidin aus δ-Methoxybutylamin.

Es lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Abspaltung einer Oxyalkylgruppe durch Salzsäure sich leichter vollziehen würde, als

¹⁾ Ciamician und Magnaghi, Gazz. chim. 15, 483.

²⁾ A. Ladenburg, diese Berichte 19, 782.

³⁾ Ders. ebend. 20, 2215.

⁴⁾ Ders. ebenda 20, 442.

⁵⁾ S. Gabriel, ebend. 24, 3234.

diejenige der Phenoxygruppe. Ich unternahm daher zunächst Versuche, die den benutzten Phenoxyverbindungen entsprechenden Methoxykörper darzustellen.

Das Ausgangsmaterial bildete auch hier das Trimethylenchlorobromid. Aus diesem wurde zunächst nach Perkin¹⁾ Chlormethoxypropan, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ vom Sdp. $116 - 118^\circ$ in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie hergestellt.

γ -Methoxybutyronitril, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

20 g Methoxychloropropan wurden mit wenig Methylalkohol und der berechneten Menge gepulverten Cyankaliums während 2–3 Stunden im Schüttelapparat bei $100 - 120^\circ$ digerirt. Den stark nach Isonitril riechenden Röhreninhalt versetzte man mit wenig Wasser, entzog der klaren Lösung das Nitril durch Aether, und destillirte die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende ölige Flüssigkeit. Die bei $172 - 175^\circ$ übergehende Fraction ergab bei der Analyse folgende Resultate:

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$. Ber. C 60.60, H 9.09, N 14.14.

Gef. » 60.21, » 9.21, » 13.89.

Das Methoxybutyronitril ist eine ölige, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst durchdringendem, unangenehmem Geruch, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Die Ausbeute beträgt annähernd 50 pCt. der Theorie.

δ -Methoxybutylamin $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$.

Man löst 7.5 g Nitril in einem Rundkolben in 200 ccm Methylalkohol und fügt Natrium (ca. 15 g) in kleinen Portionen langsam hinzu. Nach Auflösung des Metalls wird der Alkohol sammelt der gebildeten Base mit Wasserdampf abgetrieben. Hierauf säuert man das Destillat mit verdünnter Salzsäure schwach an und dampft es auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein. Es hinterbleibt eine ölige, stark hygroskopische Masse von salzaurem δ -Methoxybutylamin, aus der mittels festen Alkalien sich die freie Base als Oel abscheidet. Die ölige Schicht wurde fractionirt und die bei $142 - 145^\circ$ übergehende Menge zur Analyse verwendet. Dieselbe ergab jedoch nur annähernde Werthe, da die freie Base äusserst schuell Wasser und Kohlensäure anzieht, mit denen sie krystallinische Krusten bildet. Statt der Base wurden daher die unten beschriebenen Derivate und Salze analysirt. Die Base ist ein stark alkalisch reagirendes, wasserhelles Oel von penetrantem, schweissartigem Geruch, das mit Säuren weisse Nebel bildet, und in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst. Ihr Hydrochlorat wird als äusserst hygroskopische, krystallinische, leicht in Alkohol lösliche Masse erhalten, wenn man eine salzaure Lösung der Base auf dem Wasserbade eindampft und den hinter-

¹⁾ Perkin, Chem. Soc. 65, 596.

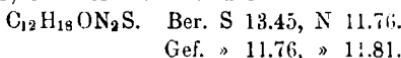
bliebenen Syrup längere Zeit im Exsiccator stehen lässt. Die Ausbeute an Base betrug 5 g, d. h. ca. 64 pCt der Theorie.

Ihr Platinsalz, $(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in glänzenden, goldgelben Blättchen ab, die sich in heissem Alkohol leicht lösen, in Aether dagegen vollständig unlöslich sind. Das Salz beginnt bei ca. 175° sich stark zu zersetzen, ohne dabei zu schmelzen.



Phenyl- δ -Methoxybutylthioharnstoff,¹
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot (CH_2)_4 \cdot OCH_3$.

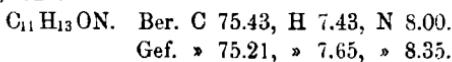
δ -Methoxybutylamin vereinigt sich mit Phenylsensöl unter heftiger Wärmeentwickelung, zu dem genannten Thioharnstoff. Man befreit das ölige Product von überschüssigem Phenylsensöl mit Wasserdampf. Der Thioharnstoff scheidet sich aus heissem Wasser in seideglänzenden Tafeln und Prismen vom Schmp. 70.5° ab; sie lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.



Nach den vorstehend beschriebenen Versuchen wurden also 25.6 pCt. der Theorie Methoxybutylamin (bezogen auf angewandtes Trimethylenchlorobromid) erhalten, während die Ausbeute an Phenoxypybutylamin sich nach dem erstgenannten Verfahren nicht viel niedriger, nämlich auf 19 pCt., stellt. Dies veranlasste mich, die begonnenen Versuche abzubrechen und nunmehr die Verwendung einer Oxyalphylgruppe mit höherem Kohlenstoffgehalt, als die Phenoxygruppe, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wählte ich statt des Phenols das *p*-Kresol.

**III. Pyrrolidin aus δ -*p*-Kresoxybutylamin.
 γ -Chlorbutyronitril und *p*-Kresolnatrium.**

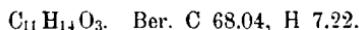
7 g metallisches Natrium wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, 38.5 g *p*-Kresol, alsdann 30 g Chlorbutyronitril hinzugegeben und das Gemisch am Rückflusskühler $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Sieden erhalten, wobei sich reichlich Chlornatrium abschied. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Lösung des Salzes mit Wasser versetzt, die aufschwimmende Oelschicht nach Zusatz von wenig Aether abgehoben und mehrmals fractionirt; die Hauptmenge ging zwischen $295 - 300^\circ$ über. Die Fraction $296 - 298^\circ$ wurde zur Analyse verwendet: sie besteht aus γ -*p*-Kresoxybutyronitril, $C_7H_7O \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$:



Das *p*-Kresoxybutyronitril ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von nicht unangenehmem, bittermandelölarigem Geruch, kaum löslich

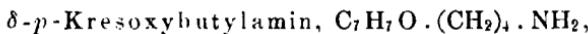
in Alkohol und Aether. Bei längerem Stehen krystallisiert dasselbe in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt ca. 17—18°.

Zur Gewinnung der dem Nitril entsprechenden Säure erhitzte ich 4 g γ -Kresoxybutyronitril mit 200 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es scheidet sich *p*-Kresoxybuttersäure, $C_7H_7O \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$ als gelbes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Man befreit es auf Thon von anhaftendem unzersetztem Nitril und krystallisiert es aus Ligroin um. Die reine *p*-Kresoxybuttersäure bildet weisse seideglänzende Blättchen vom Schmp. 87°, die sich in Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter lösen.



Gef. » 67.85, » 7.55.

Um die Reduction des Nitrils zu



zu bewerkstelligen, werden 20 g Nitril in 530 ccm absolutem Alkohol am Rückflusskühler langsam mit 40 g Natrium versetzt. Nach Auflösung des Metalls wird der Alkohol mit Dampf abgeblasen und der Kolbeninhalt mit Aether geschüttelt, der das abgeschiedene Oel aufnimmt. Der ätherischen Lösung entzieht man die Base mit verdünnter Salzsäure. Die saure Lösung wird auf dem Wasserbad völlig eingedampft, wobei ein krümliches, krystallinisches Chlorhydrat (ca. 21 g) hinterbleibt. Die daraus abgeschiedene Base geht bei 262—271° über und bildet ein unangenehm fäkalartig riechendes Oel von hellgelber Farbe, das an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht und dabei zu krystallinischen Krusten erstarrt.



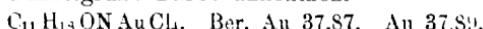
Die Base reagiert stark alkalisch und löst sich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Sie wurde durch folgende Salze und Derivate noch näher charakterisiert. Ihr Hydrochlorat schiesst aus concentrirter Salzsäure in seideglänzenden Nadeln an, die an der Luft schnell zerfließen.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{18}NO)_2 \cdot PtCl_6$, scheidet sich aus lauwarmrer salzsaurer Lösung in grossen, gelben, rhombischen Prismen ab, welche zackenförmig aneinander gelagert sind.



Das Salz schmilzt unter starkem Aufschäumen nach vorher gegangener theilweiser Zersetzung bei 216°.

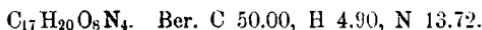
Das Chloraurat, $C_{11}H_{18}NO \cdot AuCl_4$, fällt aus verdünnt salzsaurer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es schiesst aus heissem Wasser oder Alkohol in grossen goldgelben Tafeln und Prismen an, die nach vorhergegangener Zersetzung bei 73° schmelzen und allmählich eine dunkelgrüne Farbe annehmen.



Das Chromat, $(C_{11}H_{18}NO)_2Cr_2O_7$, bildet goldgelbe Blättchen resp. grosse rhombische Tafeln. Es löst sich in Wasser nur wenig, beginnt bei 80° zu schmelzen und zerfällt vollständig bei 122° .

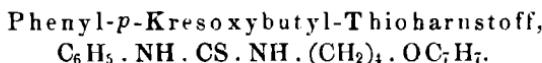


Das Pikrat, $(C_{11}H_{17}NO)C_6H_3N_3O_7$, schiesst aus heissem Wasser in langen gelben Nadeln an, die sich an der Luft allmählich orangeroth färben. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und schmelzen unter vorangehender Sinterung bei $151 - 152^\circ$.

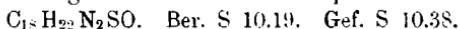


Gef. » 49.82, » 5.23. » 13.81.

Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base unter heftiger Selbsterwärmung zu



Das Product wird durch Wasserdampf von überschüssigem Senföl gereinigt und schiesst aus heissem Wasser oder Alkohol in schönen, zackenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. $107.5 - 109^\circ$ an.



Die Spaltung des δ -Kresoxypybutylamins zu δ -Chlorbutylamin vollzieht sich quantitativ durch Erhitzen der Base mit dem dreifachen Gewichte rauchender Salzsäure im Rohr und zwar in 10 Stunden schon bei 100° , während S. Gabriel die Phenoxybase bei $180 - 185^\circ$ zerlegt hat.

Die Gesamtausbeute an Pyrrolidin ist nach beiden Verfahren anscheinend gleich, doch scheint sich die Abtrennung des Kresoxyls etwas leichter zu vollziehen, als die des Phenoxyls.

IV. Andere Versuche zur Darstellung des Pyrrolidins.

1. Aus *Succinimid*. A. Ladenburg¹⁾ hat durch Reduction von Succinimid Pyrrolidin erhalten, doch konnte diese Bildungsweise infolge äusserst minimaler Ausbeuten als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen. Ladenburg verfuhr bei der Reduction in der Weise, dass er eine siedende, absolut alkoholische Lösung von Succinimid langsam mit einem grossen Ueberschuss von metallischem Natrium versetzte. Ich modifizierte nun diesen Versuch in der Art, dass ich anstatt des Aethylalkohols reinen, von Basen befreiten²⁾ Amylalkohol verwendete, wobei ich hoffte, durch eine höhere Temperatur bei der Reduction bessere Ausbeuten zu erzielen. Zu diesem Zwecke löste ich 5 g Succinimid in 600 ccm Amylalkohol und erhitzte die Lösung am

¹⁾ A. Ladenburg, diese Berichte 16, 1149; 20, 2215.

²⁾ E. Bamberger u. Einhorn, diese Berichte 30, 225; Haitinger, Monatsh. f. Chem. 3, 688.

Rückflusskühler bis zum Sieden. Da ich fürchtete, dass das leicht flüchtige Pyrrolidin vom Wasserstoffgas fortgeführt werden könnte, befestigte ich an der oberen Oeffnung des Rückflusskühlers einen doppeltdurchbohrten Kork, durch den einerseits eine dünne Röhre zu einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage führte, andererseits eine weitere, verschliessbare Röhre gesteckt war, durch welche Natriumstücke (25 g) eingeworfen wurden. Nach Beendigung der Reaction dampfte ich den Inhalt der Vorlage ein und erhielt ca. 1.5 g Salmiak ohne Spuren von Pyrrolidin, sodass letzteres, wenn es entstanden, sich in amyalkoholischer Lösung befinden musste. Ich destillirte nun den Kolbeninhalt mit Wasserdampf. Das Destillat (2 Schichten) wurde angesäuert, der Amylalkohol von der wässrigen Lösung getrennt, und diese eingedampft. Es hinterblieb eine kleine Menge (ca. 0.4 g) eines Gemischs von Salmiak und salzaurem Pyrrolidin. Letzteres wurde über das Jodwismuthsalz in charakteristische Salze übergeführt.

Die erhaltenen Ausbeuten waren demnach so gering, dass auch diese Methode nicht zur Darstellung von Pyrrolidin dienen kann.

2. Aus *Pyrrolidon*, $(\text{CH}_2)_3 \text{C}(\text{NH})^{\text{CO}^1}$. Diese Base bildet sich glatt

durch Destillation der γ -Amidobuttersäure. Gelänge es daher, das Sauerstoffatom dieses Körpers durch Wasserstoff zu ersetzen, so wäre damit eine verhältnissmässig gute Darstellungsnuethode für Pyrrolidin gegeben, da die Herstellung der γ -Amidobuttersäure ziemlich einfach ist.

Zur Reduction trug ich in eine siedende Lösung von 2 g Pyrrolidon in 150 ccm basenfreien Amylalkohols 8 g Natrium ein, blies nach Lösung des Metalls Wasserdampf durch die Flüssigkeit und behandelte das Destillat ebenso, wie vorher bei der Reduction des Succinimids angegeben ist. Die salzaure Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Gemisch von Salmiak und salzaurem Pyrrolidin, welches durch das Pikrat und Goldsalz identificirt wurde und nur etwa 0.4 g betrug.

3. Aus *Pyrrol* konnte ich weder mit Natrium in Methyl- sowie Aethyl-Alkohol, noch mit Aluminiummetall in wässriger Lösung eine Bildung von Pyrrolidin constatiren.

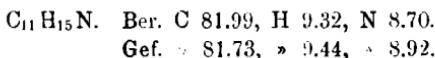
Derivate des Pyrrolidins.

I. *Benzylpyrrolidin*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N.C}_7\text{H}_7$.

Benzylechlorid wirkt auf Pyrrolidin unter heftiger Wärmeentwicklung ein. Es entsteht eine ölige Flüssigkeit; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure wird zur Entfernung des überschüssigen Benzylechlorids mit Aether ausgeschüttelt, dann auf dem Wasserbade ein-

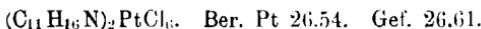
¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **22**, 3335.

geengt und mit Kalilauge versetzt. Dabei scheidet sich Benzylpyrrolidin als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 237° und von schwachem unangenehmem Geruch ab. An der Luft zieht es schnell Wasser und Kohlendioxyd an unter Bildung weisser Krusten. Es ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

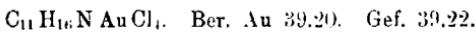


Salze des Benzylpyrrolidins. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$, krystallisiert aus stark saurer Lösung in grossen, rhombischen, zerfließlichen Tafeln.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{PtCl}_6$, scheidet sich in langen gelbrothen Nadeln ab, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol.



Das Chloraurat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$, krystallisiert aus lauwärmer Lösung in kleinen, zu Gruppen gehäuften Prismen von citronengelber Farbe, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Aether fast unlöslich sind.

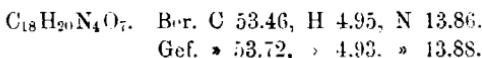


Das Pikrat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt in dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 128° aus und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.



Benzylpyrrolidin und Jodmethyl vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu einem quaternären Ammoniumjodid, welches beim Erkalten zu einer gelblichen Masse erstarrt, die in Säuren, Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Da es nicht gelang, diese Verbindung in eine krystallinische Form zu bringen, so wurde die Base $\text{C}_4\text{H}_8\text{N} \cdot (\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{OH}$ durch nachfolgende Salze charakterisiert.

a) Das Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$, fällt in feinen Krystallkörnern und Nadeln aus. Es schiesst aus heissem Wasser in grossen, citronengelben Prismen an, die bei 119° unter Dunkelfärbung schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Es verpufft beim Erhitzen.

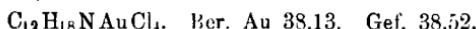


Durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber geht das Jodid in das entsprechende Chlorid über, welches nach dem Eindampfen der Lösung als braungelbe, leichtlösliche, amorphe Masse zurückblieb und mit Platinchlorid und Goldchlorid die entsprechenden Salze gab:

b) Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{18}N)_2PtCl_6$, scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung in grossen, rhombischen Tafeln ab. Es schmilzt unter Dunkelfärbung bei $183 - 184^{\circ}$.



c) Das Chloraurat, $C_{12}H_{18}N \cdot AuCl_4$, wird aus einer lauwarmen, stark verdünnten, salzsauren Lösung erhalten. Es bildet goldgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln (Prismen), die an den Enden zugespitzt sind. Schmp. 90.5° . Dieselben sind schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol.

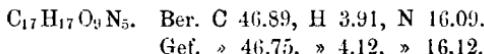


2. *p*-Nitrobenzylpyrrolidin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_4H_8$.

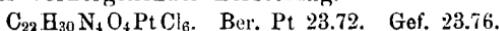
Da *p*-Nitrobenzylchlorid auf Pyrrolidin heftig einwirkt, benutzt man ein Verdünnungsmittel. 5 g *p*-Nitrobenzylchlorid werden in soviel heissem Alkohol gelöst, dass beim Erkalten keine Abscheidung mehr erfolgt, dann giebt man 3 g Pyrrolidin in alkoholischer Lösung langsam hinzu, wobei Gelbfärbung eintritt. Hierauf wird das Gemisch im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei die anfänglich gelbe Färbung in eine intensiv rothe umschlägt. Als dann destilliert man das Lösungsmittel ab und verdünnt mit Wasser, worauf sich ein dunkelbraunes, klebriges Oel abscheidet, das man mit Wasserdampf abblässt. Die übergehenden, hellgelben Oeltropfen haben schwach alkalische Reaction. Sie werden mittels Aether von der wässrigen Schicht getrennt und der ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure entzogen, wobei eventuell vorhandenes, unverändertes *p*-Nitrobenzylchlorid im Aether zurückbleibt. Die salzsäure Lösung wird auf dem Wasserbade eingeeengt und aus ihr die Base durch verdünntes Alkali abgeschieden.

Das *p*-Nitrobenzylpyrrolidin bildet ein angenehm aromatisch riechendes, hellgelbes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt, in Alkohol, Aether, sowie verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich ist. Die Ausbeute ist gut. Die Formel der Base wurde durch nachfolgende Salze festgelegt.

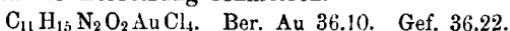
Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich in feinen citronengelben Nadeln oder derben Prismen ab, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und schmilzt bei $151 - 153^{\circ}$.



Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung als feiner krystallinischer Niederschlag ab. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei ca. 160° unter vorhergehender Zersetzung.



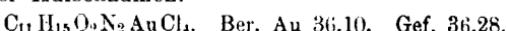
Das Chloraurat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$, bildet feine gelbe Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind und bei 155^0 unter starker Zersetzung schmelzen.



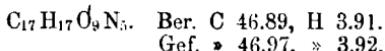
3. *o*-Nitrobenzylpyrrolidin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_4H_8$.

Diese Base entsteht wie das vorherbeschriebene *p*-Nitrobenzylpyrrolidin und wird auf analogem Wege isolirt. Sie bildet ein nicht unzersetzt destillirbares, gelbliches Oel von angenehmem aromatischem Geruch und zeigt schwach alkalische Reaction. Die Formel wurde durch nachfolgende Salze festgelegt.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$, feine goldgelbe Prismen und Tafeln, ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt nach vorangehender schwacher Zersetzung bei ca. 160^0 unter Aufschäumen.



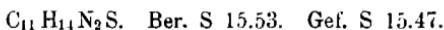
Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, tritt in grossen, goldgelben Nadeln und rhombischen Prismen auf, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 152.5^0 unter Dunkelfärbung.



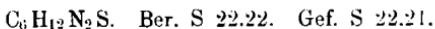
4. Substituirte Pyrrolidin-Thioharnstoffe, $C_4H_8:N.CS.NH.R$.

Diese durch die Einwirkung von Pyrrolidin auf aromatische wie aliphatische Senföle leicht erhältlichen Körper zeichnen sich durch leichte Bildung und vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus, sodass sie zum Nachweis des Pyrrolidins dienen können.

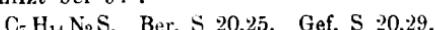
Pyrrolidinphenylthioharnstoff, $C_4H_8N.CS.NH.C_6H_5$, krystallisiert aus heissem Wasser und Alkohol in feinen durchsichtigen Nadeln und rhombischen Tafeln von beträchtlicher Grösse und seidenartigem Glanz; sie schmelzen bei 148.5^0 und sind auch in Aether löslich.



Pyrrolidinmethylthioharnstoff, $C_4H_8N.CS.NH.CH_3$, wird aus den Componenten in Benzol- oder Aether-Lösung bereitet und scheidet sich in feinen weissen Nadeln ab, die aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether in langen Nadeln vom Schmp. 117^0 anschliessen.



Pyrrolidinäthylthioharnstoff, $C_4H_8N.CS.NH.C_2H_5$, entsteht wie die Methylverbindung, krystallisiert aus heissem Alkohol oder Wasser in silberglänzenden, weissen Blättchen resp. quadratischen Tafeln und schmilzt bei 91^0 .



Pyrrolidinallylthioharnstoff, C₄H₈N . CS . NH . C₃H₅,
ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol,
und schiesst aus beiden in schönen seideglänzenden Blättchen an, die
bei 70° unter vorhergehender Sinterung schmelzen.

C₈H₁₁N₂S. Ber. S 18.80. Gef. S 18.81.

Pyrrolidinallyl- ψ -thioharnstoff,



Die Umlagerung des Allylharnstoffs und Allylthioharnstoffs in isomere Basen ist von S. Gabriel¹⁾ beschrieben worden. Das nämliche Verhalten zeigen, wie durch die Versuche von B. Prager²⁾ und C. Avenarius³⁾ dargelegt wurde, die Substitutionsprodukte des Allylthioharnstoffs beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°. Es war daher beim Pyrrolidinallyl-thioharnstoff eine ähnliche Umlagerung zu erwarten.

Zu diesem Zwecke erhielt ich 2 g Pyrrolidinallylthioharnstoff mit 6 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang im Einschlusssrohr auf 100°. Der dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt hinterliess auf dem Wasserbade eine syropartige, dunkel gefärbte Masse, die bei längerem Stehen nicht erstarrte. Das Produkt wurde mit starker Kalilauge versetzt, worauf sich ein gelb gefärbtes Öl abschied, dessen Siedepunkt trotz der geringen zur Verfügung stehenden Mengen sich ziemlich scharf auf 245–250° einstellte. Die alkalisch reagirende Base bildet ein bewegliches Öl von unangenehm faecalartigem Geruch, das sich im Wasser kaum löst, mit Alkohol, Aether und verdünnten Säuren dagegen mischbar ist. Ihre Formel wurde durch die Analyse der folgenden Salze festgestellt.

a) Das Chloraurat, C₈H₁₅N₂SAuCl₄, scheidet sich in kleinen, verfilzten, gelben Nadeln aus und schiesst aus wenig heissem Wasser in grossen gelben Prismen vom Schmp. 107–108° an.

C₈H₁₅N₂SAuCl₄ Ber. Au 38.51. Gef. 38.48.

b) Das Chloroplatinat, (C₈H₁₅N₂S)₂PtCl₆, krystallisiert aus heissem Wasser in grossen, rothen, an den Enden zugespitzten Säulen, beginnt bei 182° sich zu zersetzen und schmilzt bei 201° unter starkem Aufschäumen.

C₁₆H₃₀N₄S₂PtCl₆ Ber. Pt 25.94 Gef. 26.22.

5. Pyrrolidin und γ -Chlorpropylphenoläther.

4 g Pyrrolidin wurden mit 5 g p -Chlorpropylphenoläther, C₆H₅O · (CH₂)₃Cl, 3 Stunden lang am Rückflusskübler auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildete sich ein Syrup, der beim Erkalten zu

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 1139, 2984.

²⁾ B. Prager, diese Berichte 22, 2991.

³⁾ C. Avenarius, diese Berichte 24, 265.

einer krystallischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, überschüssiger γ -Chlorpropylphenoläther durch Uebertreiben mit Wasserdampf beseitigt und alsdann die Base aus der sauren Lösung durch Kali abgeschieden. Es resultirte, wie die Analyse eines Platinsalzes zeigte, das erwartete N - γ -Phenoxypropylpyrrolidin, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot N : C_4H_8$, als braunes Oel, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser und nachherigem Trocknen einen constanten Siedepunkt von 288.5° zeigte. Es besitzt einen widerwärtigen Geruch, stark alkalische Reaction und löst sich leicht in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$, tritt in feinen Nadeln und dünnen Blättchen von rothgelber Farbe auf, die bei $160-161^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

$C_{26}H_{40}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.87. Gef. Pt 23.72.

Um die Phenoxygruppe obiger Base gegen Halogen auszutauschen, wurde der von S. Gabriel und R. Stelzner¹⁾ bei der Darstellung von N - γ -Brompropylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$, aus Phenoxypropylpiperidin eingeschlagene Weg benutzt. Demgemäß erhitze ich 3 g N - γ -Phenoxypropylpyrrolidin mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ca. 15 Std. lang im Einschlussrohr auf 100° . Das Rohr enthielt eine dunkel gefärbte, syrupartige Masse, auf der Phenol in grossen Oeltropfen schwamm. Die Lösung wurde zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure und des Phenols vollständig eingedampft. Das hinterbleibende, syrupartige, in der Kälte erstarrende N - γ -Brompropylpyrrolidinbromhydrat, $C_4H_8:N \cdot (CH_2)_3Br \cdot HBr$, wurde in wenig Wasser gelöst, von Spuren Phenols durch Ausäthern befreit und die wässrige Lösung eingedampft. Es restirte eine in der Kälte erstarrende Krystallkruste, die an der Luft leicht zerfloss und sich deshalb nicht zur Analyse eignete. Die in ihr enthaltene Base wurde durch das Pikrat näher charakterisiert.

Das Pikrat, $C_4H_8N \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$, $C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Zusatz von Pikrinsäure zur wässrigen Lösung des Bromhydrates in sternförmig gruppierten, zugespitzten Nadeln ab, die bei 119° sintern und bei 123° geschmolzen sind.

$C_{13}H_{17}N_4O_7Br$. Ber. Br 19.00, N 13.30. Gef. Br 18.89, N 13.39.

Ich versuchte nun, das vorliegende bromwasserstoffsäure N - γ -Brompropylpyrrolidin analog dem Brompropylpiperidinbromhydrat, $C_8H_{10}(CH_2)_3 \cdot Br \cdot HBr$, von S. Gabriel und R. Stelzner weiter auf Trimethylenpyrrolylumbromid, $C_4H_{10}:N:(CH_2)_3$,

Br

zu verarbeiten. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung von N - γ -Brompropylpyrrolidinbromhydrat in wenig Wasser mit Alkali versetzt,

¹⁾ S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 2388.

wobei sich ein dunkelroth gefärbtes Oel abschied, das sich leicht mit Aether ausschütteln liess. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde das Oel, welches voraussichtlich aus *N*- γ -Brompropylpyrrolidin, $C_4H_8N \cdot (CH_2)_3Br$, bestand, auf dem Wasserbade in einem Kölbchen erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigte sich, wie erwartet, eine allmählich durch die ganze Masse verlaufende Reaction, bei der das anfänglich dickflüssige Oel zu einer schwach gelb gefärbten, amorphen und äusserst harten Masse erstarrte. Dieselbe war aber im Gegensatz zu dem von S. Gabriel und R. Stelzner aufgefundenen Trimethylenpiperlyumbromid nur wenig löslich in Wasser, löste sich dagegen leicht in Alkohol, Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol. Es wurde auf verschiedene Weise versucht, die Verbindung in krystallinischem Zustande abzuscheiden, was aber ebenso wenig wie die Bildung eines zur Analyse brauchbaren Salzes gelang. Auch durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Kalilauge konnte kein Oel abgeschieden werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Umlagerungsreaction des Brompropylpyrrolidins nicht wie bei der entsprechenden Piperidinverbindung vor sich gegangen ist, sondern zu complicirten Producten geführt hat.

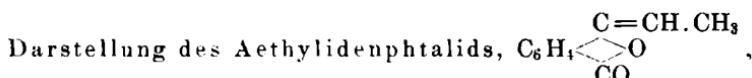
**138. Jacob Gottlieb: Zur Kenntniss der beiden Isomeren:
Propiophenon-*o*-carbonsäure und Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

*I. Propiophenon-*o*-carbonsäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.*

Die Gewinnung dieser, aus Phtalylpropionsäure oder Aethylidenphthalid erhältlichen Säure ist wesentlich bequemer geworden, seit G. Daube im hiesigen Laboratorium ein Verfahren ausgearbeitet hat, welches in guter Ausbeute Aethylidenphthalid liefert. Unter geringer Abänderung der von ihm innegehaltenen Mengenverhältnisse bewirkte ich die



schliesslich wie folgt: 33 g gepulvertes, völlig trocknes Natriumpropionat wird mit einem Gemisch von je 50 g Phtalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler im Oelbade auf 160—170° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, d. h. 1½ — 2 Stunden lang, erhitzt. Das Reactionsproduct, ein rothes dickes