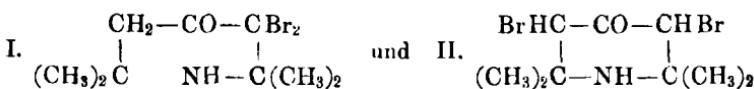


309. Hermann Pauly und Joseph Rossbach:
Ueber die Bildung von Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivaten aus
Triacetonamin.

[Erste Mittheilung.]

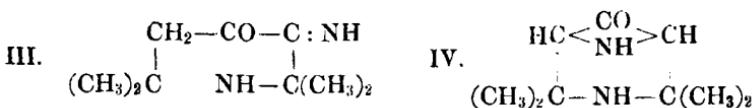
(Eingegangen am 8. Juli.)

Vor einiger Zeit machte der Eine von uns der Gesellschaft Mittheilung über ein Dibromtriacetonamin¹⁾), dessen Bromhydrat entsteht, wenn man in die auf 80—90° erhitzte, stark bromwasserstoffsaure Lösung von Triacetonamin zwei Mol.-Gew. Brom einfließen lässt. Bezuglich der Constitution dieses Dibromids konnte eine Entscheidung zwischen den beiden in Betracht zu ziehenden Formeln:



nicht getroffen werden.

Bei der Einwirkung wässrigen Ammoniaks in der Kälte auf das Dibromid erhält man eine gut charakterisierte Base von der Bruttoformel C₉H₁₆ON₂²⁾. Dieselbe wurde unter der Annahme, dass einfach ein Austausch der beiden Bromatome gegen den Rest des Ammoniaks = NH erfolgt sei, »Iminotriacetonamin« genannt, und es wurden demgemäß folgende beide Formeln für dieselbe aufgestellt:



In der Hoffnung, dass sich mit der Erkenntniß der Zusammensetzung der Base C₉H₁₆ON₂ auch die Constitution des Dibromtriacetonamins ergeben würde, haben wir die Base einem eingehenden Studium unterworfen und sind dadurch zu der Einsicht gelangt, dass dem Dibromtriacetonamin sehr wahrscheinlich die symmetrische Formel (II) zukommt.

Dagegen haben wir sicher nachweisen können, dass die Base keiner der obigen Formeln (III u. IV) besitzt, sondern dass sie in Folge einer recht sonderbaren Reaction in ein Derivat des Pyrrolins umgewandelt worden ist. Wir sehen uns daher genötigt, den für die Base früher angenommenen Namen »Iminotriacetonamin« fallen zu lassen.

Zunächst untersuchten wir nun, ob die Base C₉H₁₆ON₂ noch die Ketonnatur des Triacetonamins besitze und erkannten bald, dass dies nicht der Fall ist. Denn es gelang uns auf keine Weise, sie

¹⁾ Diese Berichte 31, 668.

²⁾ Diese Berichte 31, 673.

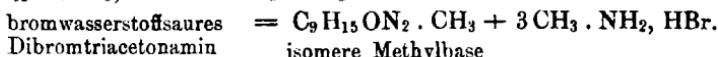
mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Reaction zu bringen. Desgleichen scheiterten alle Versuche, Blausäure anzulagern, eine Reaction, die bei cyclischen Acetonbasen glatt verläuft.

Weiterhin interessirte uns die Natur der beiden Stickstoffreste in der Base $C_9H_{15}ON_2$.

Der Eine von uns hatte schon früher die Beobachtung gemacht, dass nur eine der beiden Stickstoffgruppen salzbildend sei¹⁾). In Ueber-einstimmung hiermit lieferte uns die Base nur eine Monoacetylverbindung und bei der Behandlung mit salpetriger Säure nur ein Mononitrosamin. Daraus folgt, dass sie, wie das Triacetonamin, eine basische secundäre Amingruppe enthält.

Es liess sich leicht nachweisen, dass diese Gruppe die ursprünglich vorhandene ist, also die nämliche, wie im Triacetonamin. Denn die Base $C_9H_{15}ON_2$ addirt ein Molekül Jodmethyl und geht dabei in das Jodhydrat einer methylirten, tertiären Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ über.

Letztere ist nicht identisch, sondern isomer mit einer anderen methylirten Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$, die sich bildet, wenn man auf Dibromtriacetonamin an Stelle von Ammoniak Methylamin einwirken lässt. Die Reaction verläuft analog derjenigen mit Ammoniak nach der Gleichung:



In dieser isomeren Methylbase, welche, wie erst in einer späteren Publication nachgewiesen werden kann, der mit Ammoniak entstehenden Base $C_9H_{15}ON_2$ auch analog zusammengesetzt ist, befindet sich die Methylgruppe an dem neu eingetretenen Stickstoffrest.

Der neu eingeführte Stickstoffrest trägt nun einen durchaus anderen Charakter, als die ursprünglich vorhandene, secundäre Amingruppe. Er ist nicht salzbildend und reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, salpetriger Säure und Jodmethyl. Vielmehr beobachteten wir zufällig, dass er durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält, wie z. B. das Pyrrol und manche Säureamide. Als wir nämlich die oben beschriebene, durch Methyliren mit Jodmethyl erhaltene Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ mit Stücken festen Kalis in Ligroinlösung eine Zeit lang kochten, um ihr die letzten anhaftenden Spuren Wasser zu entziehen, schied sich ein weisses Pulver aus, das sich durch seinen Zerfall in Kalilauge und Base als deren Kaliumsalz zu erkennen gab. Es gleicht in seinem Verhalten vollständig den Kaliumsalzen des Pyrrols und des Benzamids²⁾. Auch seine Umsetzung mit Jodmethyl, worüber erst später referirt werden kann, spricht mit Bestimmtheit dafür, dass ein

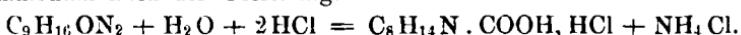
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 23, 3037.

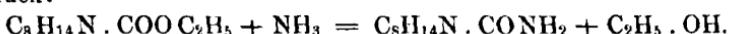
Wasserstoffatom des neu eingetretenen Ammoniakrestes durch Kalium ersetzt worden ist.

Berücksichtigt man jetzt die oben nachgewiesene Thatsache, dass die mit Wahrscheinlichkeit in der Base $C_9H_{16}ON_2$ vorhandene Carbonylgruppe keine Ketoureaction giebt, so kommt man zu dem Schlusse, dass zwischen dem neu eingetretenen Ammoniakrest und der Carbonylgruppe eine Wechselbeziehung besteht, wie in den Säureamiden. Eine derartige gegenseitige Beeinflussung findet erfahrungsgemäss nur dann statt, wenn der Stickstoffrest und die CO-Gruppe unmittelbar an einander gekettet sind. Wo dies nicht der Fall ist, wie beispielsweise in den α -Amidoketonen, da bewahrt der Aminrest seinen Basencharakter und das Carbonyl büssst seine Fähigkeit, als Keton zu reagieren, nicht ein.

Und in der That enthält die Base $C_9H_{16}ON_2$ die Säureamidgruppe $CO \cdot NH_2$. Denn sie geht beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130^0 fast quantitativ in eine Amidosäure $C_8H_{14}N \cdot COOH$ über, unter Verlust eines Moleküls Ammoniak nach der Gleichung:



Esterificirt man die so erhaltene Amidosäure mittels Alkohols und gasförmiger Salzsäure und erhitzt ihren Ester mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man ihr Säureamid, die Base $C_9H_{16}ON_2$, zurück:



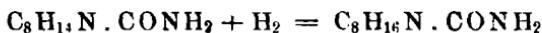
Aus der Thatsache, dass die Base $C_9H_{16}ON_2$ ein Säureamid ist, ergibt sich mit Sicherheit, dass bei der Ueberführung des Triacetonamins über sein Dibromid in das Amid der Piperidonring entweder zu einer offenen Kette oder vielleicht in einen — um die herausgeschälte Carbonylgruppe ärmeren — Fünfring übergegangen ist. Dieser Process hat entweder schon bei der Bromirung des Triacetonamins oder bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Dibromid stattgefunden.

Es ist nun ohne Zweifel das letztere der Fall. Denn wir konnten mit Hülfe von Zinkstaub und Eisessig das Dibromtriacetonamin glatt zu Triacetonamin¹⁾ reduciren.

Zu gleicher Zeit mit der Aufspaltung des Piperidouringes hat sich offenbar die Säureamidgruppe gebildet und — eine ungesättigte Bindung. Letzteres geht daraus hervor, dass sowohl das Amid $C_9H_{16}ON_2$, wie auch die durch Verseifen aus demselben erhältliche Amidosäure Chamäleon in verdünnt schwefelsaurer Lösung im Sinne der Reaction von A. v. Baeyer sofort entfärbten.

¹⁾ Identificirt durch seinen Schmelzpunkt (58^0) und durch die Ueberführung in Triacetonalkamin und das Triacetonaminoxim nach Harries (diese Berichte 29, 667).

Ferner folgt dies daraus, dass das Amid durch nascirenden Wasserstoff in ein um 2 Wasserstoffatome reicheres gesättigtes Amid nach der Gleichung:

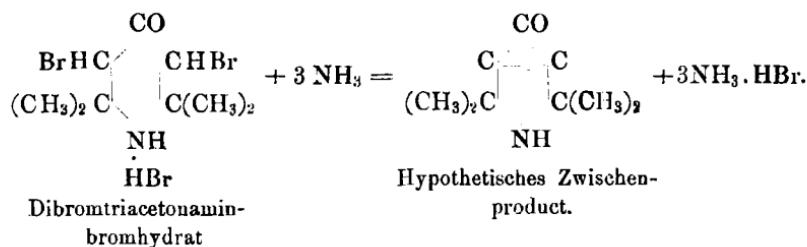


übergeht, welches ein Nitrosamin giebt und sich durch Jodmethyl in eine tertiäre methylirte Base überführen lässt.

Das Vorhandensein der ungesättigten Bindung ist von grosser Wichtigkeit für die Aufklärung der Constitution sowohl des Dibromtriacetonamins, wie auch des Amids, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Denn sie kann sich nur zwischen den β -Kohlenstoffatomen des Dibromtriacetonamins durch zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff gebildet haben, weil nur an den β -Kohlenstoffen — durch die Nähe der Ketogruppe — bewegliche Wasserstoffatome sich befinden, die mit den beiden Bromatomen als Bromwasserstoff austreten können.

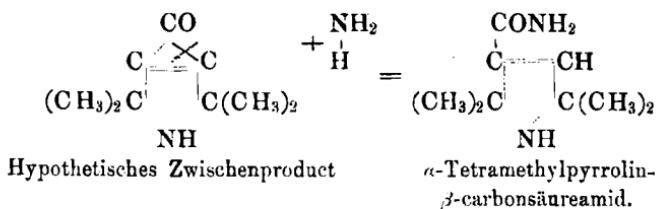
Beim Dibromtriacetonamin befürwortet die Doppelbindung die a priori wahrscheinlichere symmetrische Formel II (siehe oben), für die auch der Umstand spricht, dass das Dibromid in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirt. Denn unseres Erachtens würde eine Abspaltung von BrH unter Bildung einer Kohlenstoff-Doppelbindung bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein asymmetrisches Dibromtriacetonamin der Formel I nicht stattgefunden haben. Man sollte vielmehr bei dieser Formel eher einen einfachen Austausch von Brom gegen den NH-Rest erwarten, als bei der symmetrischen Formel II, wo ein Austausch der beiden Bromatome gegen die Gruppe NH zur Entstehung eines complicirten Brückensystems von der Zusammensetzung IV hätte führen müssen.

Von nicht geringerer Bedeutung ist die Doppelbindung zwischen den β -Kohlenstoffen für die Constitutionsbestimmung des Amids $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO NH}_2$. Denn in Folge ihrer Bildung aus dem Dibromtriacetonamin bei der Einwirkung von Ammoniak ist — wahrscheinlich in erster Phase der Reaction — in dem Triacetonamin ein ungesättigter Ring entstanden, der sich aus vier Kohlenstoffen und einem Stickstoffatom zusammensetzt, wie folgende Gleichung zeigt:



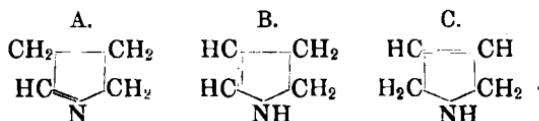
In diesem hypothetischen Zwischenproduct besteht offenbar eine starke Ringspannung, sodass es durch überschüssig vorhandenes

Ammoniak sofort eine Aufspaltung erleidet, die sich vielleicht folgendermaassen vollzieht:



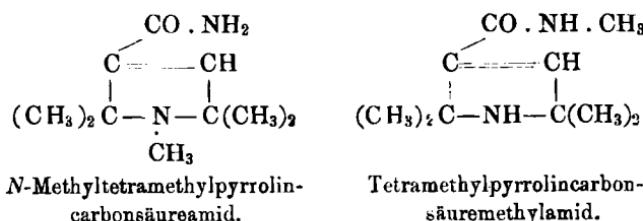
Wir sind weit davon entfernt, uns in Speculationen darüber zu ergehen, warum die Reaction zwischen Ammoniak und Dibromtriacetonamin gerade zu einem Säureamid geführt hat, dessen Bildung befreudlich erscheinen mag. Jedenfalls ist die in der zweiten Gleichung für das ungesättigte Amid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO NH}_2$ aufgestellte Formel die einzige, welche mit sämmtlichen Reactionen desselben harmonirt. Auch scheint uns die durch obige Gleichungen wiedergegebene Umwandlung des Dibromtriacetonamins in das Amid den Vorgang am einfachsten und ungezwungensten zu deuten.

Das Amid würde demnach einen Pyrrolinring enthalten und als α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäureamid zu bezeichnen sein. Es leitet sich von dem dritten der durch die Lage ihrer Doppelbindung sich unterscheidenden, theoretisch möglichen Grundtypen des Pyrrolins ab:

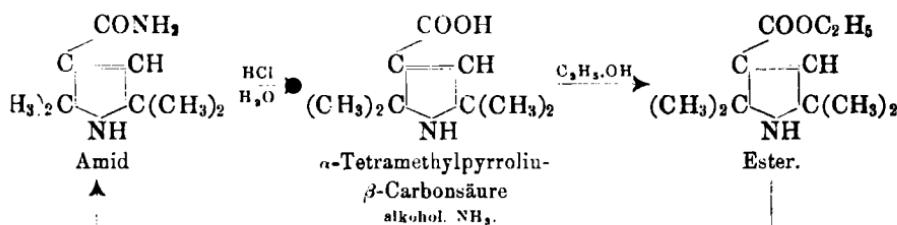


Zum Schluss geben wir unter Benutzung der Constitutionsformeln eine kurze Uebersicht der besprochenen Reactionen.

Durch Einwirkung von Jodmethyl wird das Amid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CONH}_2$ in der secundären Amingruppe methylirt, während bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromtriacetouamin die Säureamidgruppe methylirt erscheint. Die beiden Basen sind isomer:



Durch Verseifen entsteht aus dem Amid die zugehörige Amido-säure, deren Ester mit alkoholischem Ammoniak das Amid regeneriert:



Durch naszierenden Wasserstoff geht das Tetramethylpyrrolin-carbonsäureamid in das entsprechende Pyrrolidinderivat über:



Das so erhaltene Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure die zugehörige Säure und bei der Behandlung mit Brom und Kalilauge nach der Methode von A. W. Hofmann das β -Amino- α -tetramethylpyrrolidin, eine stark basische Flüssigkeit vom Sdp. 174° .

Die letztgenannten Körper unterliegen zur Zeit einem genaueren Studium.

Experimenteller Theil.

α -Tetramethylpyrrolin- β -Carbonsäureamid,



Der Körper ist bereits von dem Einen von uns unter dem Namen »Iminotriacetonamin« beschrieben worden¹⁾. Es ist der damals über die Base gemachten Mittheilung hinzuzufügen, dass dieselbe in verdünnt schwefelsaurer Lösung sofort Permanganat entfärbt und demnach ungesättigt ist. Sie reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure.

Endlich überzeugten wir uns nochmals von der einfachen Molekulargrösse der Base mit Hülfe der Siedepunktsmethode:

0.2102 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 25.30 g Benzol um 0.132° .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. M 168. Gef. M 169.

¹⁾ loc. cit.

Die Monoacetylverbindung, $C_8H_{13}N(C_2H_3O).CO\text{NH}_2$, des Amids erhält man, wenn man 2 g der Base mit 8 g Essigsäureanhydrid etwa 3 Minuten lang kocht. Der beim Erkalten sich ausscheidende Acetylkörper wurde aus Eisessiglösung durch Aether in Krystallwarzen vom Schmp. 256—256.5° gefällt. Bei 140° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1725 g Sbst.: 0.3968 g CO_2 , 0.1354 g H_2O .

0.1637 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_2$. Ber. C 62.86, H 8.57, N 13.33.

Gef. » 62.73, » 8.72, » 13.33.

Das Mononitrosamin, $C_8H_{13}N(NO).CONH_2$, fällt aus beim Versetzen einer durch Salzsäure neutralisierten Lösung von 2 g Amid in 4 ccm Wasser mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser. Aus Aceton krystallisiert das Nitrosoderivat in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 201°. Zur Analyse bei 110° getrocknete Substanz lieferte:

0.162 g Sbst.: 32 ccm ~ 20 , 738 mm).

$C_9H_{15}C_2$. N 21.32. Gef. N 21.55.

Perbromid des o.-vinwasserstoffsauren Amids,
 $C_9H_{16}ON_2, HBr, Br_2$.

Läßt man in die bromwasserstoffsaure Lösung von 2 g Amid 1.5 g Brom, in 2 g BrK und 6 ccm Wasser gelöst, eintropfen, so fällt sofort das Perbromid als ein orangegefärbter Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren desselben aus kochendem Eisessig erhält man gelbrothe Blätter und Schuppen, die bei 201° schmelzen.

Das Perbromid ist im Gegensatz zu den meisten anderen Körpern dieser Art auffallend beständig in trocknem Zustande, verräth aber seine Natur dadurch, dass es beim Kochen mit Wasser sofort alles Brom verliert und beim Erwärmen mit Aceton die Augen angreifende Dämpfe bromirten Acetons entwickelt. Längere Zeit auf 120° erhitzt, verliert es auch in trocknem Zustande sein Brom und liefert bromwasserstoffsaures Amid zurück. Es ist uns auf keine Weise gelungen, das Brom des Perbromids an die ungesättigte Kohlenstoffbindung im Amid zu verschieben, wie dies nach der von Samtleben¹⁾ im hiesigen Institut gemachten Beobachtung bei dem Perbromid des Triacetinbromhydrates erfolgt, wenn man es zum Schmelzpunkt erhitzt:



¹⁾ Diese Berichte 32, 667.

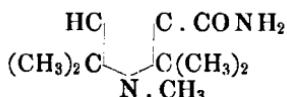
Es ist also durch Brom die ungesättigte Bindung in dem Amid nicht nachweisbar.

Zur Analyse wurde das Perbromid im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1195 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

$C_9H_{16}ON_2, HBr, Br_2$. Ber. Br 58.68. Gef. Br 59.04.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid,



Das Jodhydrat der methylirten Base entsteht bei 10—14-tägiger Einwirkung von 1 Mol. (16 g) Jodmethyl auf 1 Mol. Amid (15 g in 45 ccm Methylalkohol gelöst). Es hinterbleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ölig und wird beim Behandeln mit Essigester krystallinisch. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigester krystallisiert das Jodhydrat in feinen Nadelchen, die bei 221—222° schmelzen. Trocknet man das Salz bei 110°, so färbt es sich gelblich.

0.2602 g Sbst.: 0.1959 g AgJ.

0.1595 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{10}H_{18}ON_2, HJ$. Ber. J 40.97, N 9.03.

Gef. » 40.69, » 9.03.

Die freie methylirte Base, aus der wässrigen Lösung des Jodhydrates durch Alkali abgeschieden, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und heissem Benzol, etwas schwerer löslich in Ligroin (Löslichkeit ca. 1:5). Aus letzterem krystallisiert der Körper in rautenförmigen Täfelchen vom Schmp. 104°. Um die Base ganz wasserfrei zu erhalten, mussten wir sie stundenlang über Stangenkali und Baryumoxyd in Ligroinlösung kochen. Bei dieser Operation scheidet sich in grossen Mengen ihr Kaliumsalz, dessen schon im theoretischen Theil dieser Abhandlung Erwähnung gethan worden ist, als weisses Pulver aus. Zur Analyse wurde die Base mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und dann noch kurze Zeit auf 90—95° erhitzt.

0.0545 g Sbst.: 0.1307 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

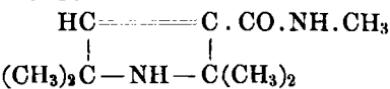
0.0424 g Sbst.: 0.1021 g CO_2 , 0.0396 g H_2O .

$C_{10}H_{18}ON_2$. Ber. C 65.93, H 9.89.

Gef. » 65.40, 65.67, » 10.31, 10.37.

Die Salze des Körpers sind meistens sehr leicht löslich in Wasser, selbst das Gold- und Platin-Doppelsalz. Isomer mit der methylirten Base ist das

Tetramethylpyrrolinecarbonsäuremethyleamid,



Dasselbe bildet sich beim Auflösen von Dibromtriacetonamin in wässrigem 28-proc. Methylamin. Die Base scheidet sich durch Zusatz von Alkali zu der Lösung als ein allmählich erstarrendes Öl ab. Sie ist leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, in Ligroin löst sie sich weniger leicht. Aus langsam verdunstendem Aether krystallisiert die Substanz in haarfeinen, seidenglänzenden, filzigen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 66—67° liegt. Im Vacuum destilliert der Körper unzersetzt. Er verliert hierbei anhaftendes Wasser und zeigt dann den erhöhten Schmp. von 78°.

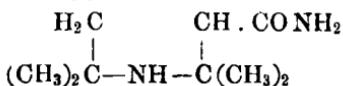
Zur Analyse gelangte das Golddoppelsalz der Base, C₉H₁₄N · CO.NH.CH₃, HCl, AuCl₃. Man erhält es beim Versetzen der salzsäuren Lösung mit Goldchlorid. Aus Wasser krystallisiert das Chloraurat in hübschen, zu Büscheln vereinigten Prismen, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuum Krystallwasser verlieren und wasserfrei bei 190° schmelzen.

0.1857 g Sbst.: 0.0695 Au.

C₁₀H₁₈ON₂, HCl, AuCl₃. Ber. Au 37.74. Gef. Au 37.43.

Die Base entfärbt saure Permanganatlösung.

“-Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäureamid,



Zur Reduction des Tetramethylpyrrolinecarbonsäureamids wurden 30 g desselben in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und in die schwach ungesäuerte Lösung portionsweise 900 g 2.5-proc. Natriumamalgam eingetragen. Nach Beendigung der Reduction wurde der neue Körper durch Alkali ausgeschieden. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol und Aether, dagegen leicht in Alkohol und Aceton. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Toluol schmolz das neue Amid bei 121° unter vorhergehendem Sintern bei 116°. Wie die Analysen ergaben, enthielt der Körper noch beträchtliche Mengen Wasser. Dasselbe liess sich weder durch Trocknen bei 120°, noch durch stundenlanges Kochen der Toluollösung mit festem Stangenkali oder Baryumoxyd entfernen. Erst als wir das Amid auf 180—200° erhitzten und dann mehrere Male mit Hilfe eines Anschütz'schen Fractionirkolbens für feste Substanzen im Vacuum destillierten, erhielten wir es frei von Wasser und constant unter einem Druck von 13 mm bei 157—159.5° (Bad 178—185°)

siedend. Schliesslich krystallisirten wir es noch aus Toluol um und trockneten den Körper zur Analyse bei 105—110°. Er schmolz jetzt glatt bei 129—130°.

0.3898 g Sbst.: 0.9006 g CO₂, 0.3818 g H₂O.

0.1906 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.1868 g H₂O.

C₉H₁₈ON₂. Ber. C 63.53, H 10.59.

Gef. » 63.01, 63.36, » 10.89.

Das Chlorhydrat des Amids ist recht leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Das Bromhydrat, C₉H₁₈N₂O, HBr, stellten wir dar, indem wir 2—3 g der Base in wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure lösten und dann successive Alkohol und Aether zusetzten. Es bildet kleine, glänzende, prismatische Kryställchen, die bei 256° schmelzen.

0.2272 g Sbst.: 0.1706 g AgBr.

C₉H₁₈ON₂, HBr. Ber. Br 31.87. Gef. Br 31.95.

Das Pikrat entsteht beim Zusammengeben einer concentrirten heißen, wässrigen Lösung des Amids mit einer heißen, alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Gelbe, glänzende Prismen aus Wasser, vom Schmp. 189°. Besonders charakteristisch ist das

Golddoppelsalz des Amids, C₉H₁₈ON₂, HCl, AuCl₃.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich (1:2) und bildet centimeterlange, goldgelbe, flache Nadeln und Spiesse, die bei 210° schmelzen.

0.1666 g Sbst.: 0.1309 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

0.2032 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 734 mm).

0.2119 g Sbst.: 0.0819 g Au.

C₉H₁₈ON₂, HCl, AuCl₃. Ber. C 21.18, H 3.72, N 5.49, Au 38.63.

Gef. » 21.43, » 3.75, » 5.51, » 38.65.

Das Platindoppelsalz, (C₉H₁₈ON₂ · HCl)₂PtCl₄, scheidet sich in Form orangefarbener, rautenförmiger Täfelchen aus, wenn man die mit Platinchlorid versetzte, alkoholische Lösung des salzsauren Amids im Vacuum eindunstet. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und spaltet beim Kochen leicht Platinsalmiak ab. Zur Analyse wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 105° getrocknet.

0.3242 g Sbst.: 0.0838 g Pt.

(C₉H₁₈ON₂, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.90. Gef. Pt 25.85.

Nitroso-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid,
C₈H₁₅N(NO)CONH₂.

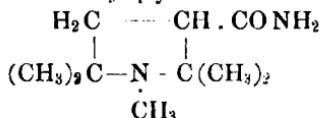
Giebt man zu einer schwach sauren Lösung von 1 g Amid in möglichst wenig Wasser die einem Mol.-Gew. entsprechende Menge Natriumnitrit (0.36 g), so fällt das Nitrosamin nicht, wie bei dem Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid, sofort aus, sondern erst beim

Erwärmten. Es krystallisiert aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, die bei 229° schmelzen.

0.104 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 736 mm).

$C_9H_{17}O_2N_3$. Ber. N 21.11. Gef. N 21.42.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid,



Das Jodhydrat, $C_{10}H_{20}ON_2$, H.J. Vermischt man eine Lösung von 15 g Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid in 45 g Methylalkohol mit 15 g Jodmethyl, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Jodhydrates der methylirten Base. Nach etwa 8 Tagen ist alle secundäre Base in die tertiäre übergeführt und der grösste Theil des Salzes auskrystallisiert. Den Rest gewinnt man durch Abdestilliren des Methylalkohols. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Holzgeist. Zur Analyse wurde es mehrere Male aus 80 procentigem Alkohol umkrystallisiert. Abgestumpfte, glänzende Prismen, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

0.2778 g Sbst.: 0.2101 g AgJ.

$C_{10}H_{20}ON_2$, H.J. Ber. J 40.71. Gef. J 40.87.

Die freie Base wird aus der wässrigen Lösung des Jodhydrates durch Alkali ausgeschieden. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Benzol, Aceton, Aether und Ligroin. Aus Aceton schiesst sie in feinen Nadeln an, die bei 142° unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Das Amid hält ebenso wie die bisher beschriebenen Amide, energisch Wasser fest. Dasselbe entweicht erst, wenn die Substanz auf Temperaturen über 150° erhitzt wird. Destillirt man darauf die Base noch einige Male im Vacuum, so geht sie zum Schluss unter einem Druck von 11 mm constant bei 165—167° (Bad 180°) über und enthält jetzt kein Wasser mehr. Vor der Analyse haben wir sie noch einmal aus Benzol umkrystallisiert und einige Tage im Vacuum stehen lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142—144°.

0.1824 g Sbst.: 0.4336 g CO_2 , 0.1836 g H_2O .

0.1388 g Sbst.: 19.4 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{10}H_{20}ON_2$. Ber. C 65.22, H 10.87, N 15.22.
Gef. » 64.83, » 11.18, » 15.30.

Die Base einfärbt nicht saure Permanganatlösung. — Die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base ist sowohl in neutralem Zustande, als auch bei grossem Ueberschuss von Salzsäure gegen salpetrige Säure beständig. Beim Erwärmen entwickelt die stark saure Lösung spurenweise Formaldehyd, ohne dass dabei das Amid wesentlich verändert würde.

Das pikrinsaure Salz bildet sich, wenn man eine heisse, wässrige Lösung des Amids mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Es bildet haarseine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt. Im Vacuum getrocknetes Salz gab folgende Zahlen:

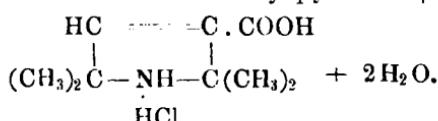
0.1075 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{16}H_{23}O_8N_5$. Ber. N 16.95. Gef. N 17.09.

Das Goldsalz bildet quadratische Täfelchen aus Wasser. Schmp. 172°.

Das Platinsalz fällt beim Eintropfen von Platinchlorid in die wässrige Lösung des salzsauren Amids in Form brauner, mikroskopischer Stäbchen aus, die bei 227° schmelzen. Beide Salze scheiden leicht Gold resp. Platin ab.

Salzaures Salz der α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure,



Die Umwandlung des Tetramethylpyrrolin carbonsäureamids in die zugehörige Säure gelingt am leichtesten durch Kochen mit wässrigem Alkali. Doch haben wir es vorgezogen, das Amid mittels rauchender Salzsäure zu verseifen, weil man auf diese Weise die Säure rascher frei von anorganischen Verunreinigungen erhält. Zu diesem Zwecke wurden je 20 g Tetramethylpyrrolin carbonsäureamid 3 Stunden lang mit 50 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im Einschlussrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war der ganze Rohrinhalt zu einem dicken Brei feiner, centrisch angeordneter Nadeln erstarrt. Derselbe wurde abgesaugt und die Mutterlauge eingedampft, wodurch noch weitere Mengen der Säure gewonnen wurden. Die Gesamtmenge des erhaltenen Körpers, der ein Gemisch von salzsaurer Säure und Salmiak darstellte, betrug 28.7 g, was abzüglich der theoretisch sich bildenden Menge Chlorammonium einer Ausbeute von ca. 93 pCt. der Theorie an Säure entspricht. Aus Wasser scheidet sich die Säure bei langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten, dicken, sechsseitigen Täfelchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1460 g pulverisierte Sbst. verloren bei 105—110°: 0.0216 g Wasser.

$C_9H_{15}NO_2$, HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 14.91. Gef. H₂O 14.80.

Das entwässerte Salz zeigte folgenden Chlorgehalt:

0.2502 g Sbst.: 0.1744 g AgCl.

$C_9H_{15}NO_2$, HCl. Ber. Cl 17.28. Gef. Cl 17.24.

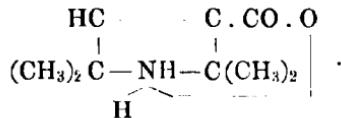
Das Golddoppelsalz der salzsauren Säure, $C_9H_{15}NO_2$, HCl, AuCl₃ + H₂O, bildet sich durch Versetzen der concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit Goldchloridlösung. Es krystallisiert

langsam in feinen, aneinander gelagerten, goldgelben Nadeln aus. Obgleich zu seiner Darstellung reine Säure verwandt worden war und das Golddoppelsalz mehrmals umkristallisiert wurde, zeigte es keinen glatten Schmelzpunkt, sondern sinterte schon unter 150°, schmolz aber erst gegen 185° zu einer rothen Flüssigkeit. Wir führen diese Erscheinung auf einen Gehalt an Krystallwasser zurück. Thatsächlich lieferte uns die Analyse Zahlen, die scharf auf ein Salz mit einem Molekül Wasser stimmen.

0.0888 g Sbst.: 0.0332 g Au.

$C_9H_{15}NO_2$, HCl, $AuCl_3 + H_2O$. Ber. Au 37.38. Gef. Au 37.39.

α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure,



Aus dem salzauren Salze erhält man die freie Säure durch Eindampfen mit Bleioxyd auf dem Wasserbade. Man wiederholt diese Operation so lange, bis in der Lösung grössere Mengen von Chlor nicht mehr nachzuweisen sind. Dann wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleitet und eingedampft. Aus der heissen, eingegangten Lösung scheidet sich die Amidosäure leicht ab, weil sie die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich zu sein, als in kaltem. Filtrirt man daher die ausgeschiedene Säure nicht heiss ab, so geht sie beim Abkühlen grossenteils wieder in Lösung. In Folge der erwähnten Eigenschaft ist sie leicht von anwesendem Salmiak und anderen anorganischen Verunreinigungen zu trennen. Aus heissem Wasser abgeschieden, bildet die Säure ein glänzendes Pulver vom Schmp. 300°. Sie entfärbt, wie das Amid, saure Permanganatlösung. Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Stunden lang bei 110—120° getrocknet.

0.1792 g Sbst.: 0.4184 g CO_2 , 0.1482 g H_2O .

0.1608 g Sbst.: 12.4 ccm N (20.5°, 745 mm).

$C_9H_{15}NO_2$. Ber. C 63.90, H 8.88, N 8.28.

Gef. » 63.68, » 9.19, » 8.58.

Lässt man eine wässrige Lösung der Säure lange stehen, so erhält man prachtvoll ausgebildete, dicke, monokline Säulen oder grosse sechsseitige Tafeln der Säure mit 2 Mol. Krystallwasser. Verwahrt man die Krystalle in trocknem Zustande auf, so verwittern sie allmählich.

0.1085 g Sbst. verloren 0.0189 g Wasser bei 105°.

$C_9H_{15}NO_2 + 2 H_2O$. Ber. H_2O 17.56. Gef. H_2O 17.42.

Die Lösungen der Säure zeigen Neigung zur Schimmelbildung.

Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylester,
 $C_8H_{14}N \cdot COOCH_3$.

Zur Darstellung des Esters kocht man trockne, salzsäure Säure mit der 5-fachen Menge Methylalkohol während 4 Stunden am Rückflusskübler und leitet gleichzeitig gasförmige Salzsäure ein. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols bleibt ein dickes, bräunliches Oel zurück, das den salzsäuren Ester enthält. Zur Abscheidung der freien Esterbase giesst man das Oel vorsichtig in eiskalte Pottaschelösung, die mit Aether überschichtet ist, welch' letzterer den frei werdenden Ester aufnimmt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, das schon nach zweimaliger Destillation ganz constant bei 201° (Thermometer i. D.) unter 740 mm Barometerstand siedet. Der Methylester ist eine in Wasser nicht unlösliche, bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen sehr schwachen, doch betäubenden Geruch besitzt.

0.1807 g Sbst.: 9.2 ccm N (18° , 737 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.77.

Tetramethylpyrrolincarbonsäureäthylester,
 $C_8H_{14}N \cdot CO_2C_2H_5$.

Entsteht analog dem Methylester bei Anwendung von Aethylalkohol und gleicht ihm in jeder Hinsicht. Sein Siedepunkt liegt bei 212° (Thermometer bis 150° i. D.) unter 740 mm Barometerstand.

0.1173 g Sbst.¹⁾: 7.8 ccm N (16.3° , 737 mm).

$C_{11}H_{19}NO_2$. Ber. N 7.17. Gef. N 7.50.

**Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf
den Aethylester.**

Die Bildung des Säureamids aus dem Ester durch alkoholisches Ammoniak geht äusserst träge vor sich. Dennoch ist es uns gelungen, einige Zehntel-Gramm des Säureamids zu erhalten, die genügt haben, um mit aller Bestimmtheit die Identität desselben mit derjenigen Base nachzuweisen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin entsteht. Wir erhitzten je 1—2 g des reinen Aethylesters mit je 8 ccm bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigten Methylalkohols im Einschlusssrohr während ca. 36 Stunden auf $180-200^{\circ}$. Dann wurden überschüssiges Ammoniak und Methylalkohol abgedunstet,

¹⁾ Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bereiteten uns die beiden Ester grosse Schwierigkeiten, weil bei der Verbrennung ausserordentlich leicht unverbranntes Kohlenoxyd entweicht. Bei dem Aethylester gelang es uns überhaupt nicht, das entstandene Kohlenoxyd trotz grösster Vorsicht ganz zu verbrennen. In Folge dessen sahen wir uns genötigt, das erhaltene Gas über Kupferchloridlösung so lange stehen zu lassen, bis keine Volumverringerung mehr stattfand.

der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Kali versetzt. Es schied sich ein braunes Oel ab, das neben unverändertem Ester das Säureamid enthielt. Durch Zusatz von einigen Tropfen Aether fiel das Amid flockig aus. Dann wurde es durch Streichen auf Thonplatten vom anhängenden Oel befreit und einige Male aus Benzol umkristallisiert. Das Amid zeigte nun alle die charakteristischen Eigenschaften der aus Ammoniak und Dibromtriacetonamin erhältlichen Base: den Schmp. 180—181°, die nämliche Krystallform und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Um jeden Irrthum auszuschliessen, haben wir das Amid noch in das Nitrosamin übergeführt, das beim Versetzen der neutralen Lösung ihres Chlorhydrates mit Natriumnitrit sofort ausfiel und aus Aceton in Nadelchen vom richtigen Schmp. 201° krystallisierte.

Basel. Prof. Nietzki's Laboratorium für organ. Chemie.

310. Victor Paul: Ueber 1-Aethylphthalazin und einige Abkömmlinge des Phthalazons.

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

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die von S. Gabriel und G. Eschenbach¹⁾ angegebene Methode der Darstellung von Phthalazinen, welche auf der Reduction der Chlorphthalazine beruht:



ist bisher nur für die Gewinnung des Phthalazins und des Methylphthalazins verwortheret worden.

Ich habe auf gleichem Wege das Aethylphthalazin bereitet. Der Beschreibung dieser Base schicke ich zur Ergänzung früherer Angaben einige Bemerkungen über Salze des Chlorphthalazins und seine Reduction zu Phthalazu voraus.

I. Salze des 4-Chlorphthalazins.

Diese Salze, die bereits früher²⁾ nur kurz erwähnt worden sind, lassen sich nicht umkristallisiren, da sie besonders in der Wärme leicht verharzen. Sie wurden daher nach der Ausfällung nur gewaschen, abgesogen und im Vacuum getrocknet.

Das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bildet lange Nadeln vom Schmp. 135°;

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_5\text{ClO}_7$. Ber. N 17.79. Gef. N 17.69.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3022.

²⁾ Ebend. 26, 526.