

Diese Formel wird auch durch die Molekularrefraction der Verbindung bestätigt, welche sich nach den oben angegebenen Daten zu 50.66 berechnet, während die Formel die Zahl 48.10 verlangt.

Die Bildung von Lutidinderivaten aus Amidocrotonsäureester ist nichts ungewöhnliches. So erhielt Collie<sup>1)</sup> durch Erhitzen des salzsäuren Amidocrotonsäureesters und aus den Rückständen, welche bei der Destillation des Amidocrotonsäureesters hinterbleiben, einen Oxylutidincarbonsäureester, den er anfangs als Derivat des 2.4-Lutidins betrachtete, später aber als Derivat des 2.6-Lutidins erkannte. In ähnlicher Weise erhielt Collie<sup>2)</sup> einen Oxylutidinäthylester,  $C_6H_2(CH_3)_2(OC_2H_5)N$ , der bei 217—218° siedete und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 6-Pseudolutidostyryl und Jodäthyl lieferte. Durch Erhitzen von Acetessigester mit überschüssigem Chlorzinkammoniak erhielten ferner Canzoneri und Spica<sup>3)</sup> ein Oxylutidin, das sie als Abkömmling des 2.4-Lutidins bezeichneten, ohne jedoch hierfür Bewismaterial beizubringen.

Das von uns erhaltene Chlor-Aethoxylutidin ist eine sehr reaktionsfähige Substanz, die zahlreiche, gut krystallisirende Derivate liefert. Mit der näheren Untersuchung derselben ist der Eine von uns in Verbindung mit R. Hanisch beschäftigt.

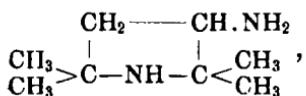
Rostock, 1. Juli 1901.

### 351. H. Pauly und A. Schaum: Ueber Aminopyrrolidine.

[III. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin<sup>3)</sup>.]

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit haben H. Pauly und J. Rossbach gezeigt, dass das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin entstehende Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure bei der Reduction in Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid übergeht, und erwähnen dabei, dass aus letzterem bei der Behandlung mit Brom und Kalilauge nach A. W. Hofmann's Methode  $\beta$ -Amino- $\alpha$ - $\alpha'$ -tetramethylpyrrolidin,

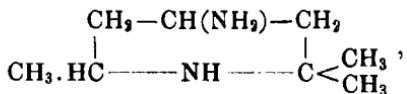


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 226, 310; diese Berichte 20, 445 [1887]; Chem. News 62, 306; Chem. Soc. J. 1891, 172.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 67, 220. <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 449 [1886].

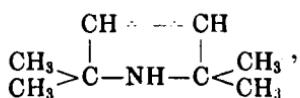
<sup>3)</sup> Die früheren Mittheilungen: H. Pauly und J. Rossbach, diese Berichte 32, 2000 [1899] und H. Pauly und C. Boehm, ds. Ber. 33, 919 [1900].

eine stark basische Flüssigkeit vom Sdp. 174° entstehe. Wir haben uns nun mit diesem Diamin näher befasst und festgestellt, dass daselbe eine überraschende Ähnlichkeit mit dem von C. Harries<sup>1)</sup> untersuchten, in zwei stereoisomeren Formen existirenden *p*-Aminotrimethylpiperidin,



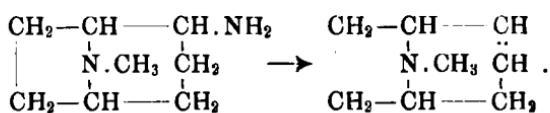
als dessen niedrigeres Ringhomologes es aufzufassen ist, aufweist.

Wie dieses, steht es in seinen Eigenschaften den Diaminen der Fettreihe nahe. Es verbindet sich mit Kohlendioxyd zu einem carbaminsauren Salze, giebt mit Chloroform und Kalilauge keine isonitrilartige Verbindung und mit salpetriger Säure keinen Diazokörper. Während jedoch die *p*-Aminotrimethylpiperidine durch letztere in Hydroxytrimethylpiperidine (Vinyl diacetonalkamine) übergehen, entsteht aus dem Aminotetramethylpyrrolidin das ungesättigte  $\alpha$ - $\alpha'$ -Tetramethylpyrrolin,



eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 114—116° siedet.

In entsprechender Weise bildet nach R. Willstätter und W. Müller<sup>2)</sup> Isotropylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure Tropidin:

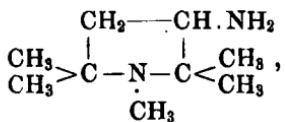


Besonders auffallend ist, dass das Aminotetramethylpyrrolidin ebenso, wie die  $\alpha$ -Form des *p*-Aminotrimethylpiperidins von Harries, mit Schwefelkohlenstoff zwei isomere Thiocarbamate gibt (Schmpp. 142—144° und 170°), die den Thiocarbaminaten des  $\alpha$ -*p*-Aminotrimethylpiperidins bezüglich der Entstehungsbedingungen, der Eigenschaften und Umwandlungen so analog sind, dass wir geneigt sind anzunehmen, dass in beiden Fällen diesen Isomerieerscheinungen die nämliche Ursache zu Grunde liegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 521 [1896] und Ann. d. Chem. 294, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2655 [1899].

Auch das primär-tertiäre  $\beta$ -Amino-*N*-Methyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -tetramethylpyrrolidin,



(eisartige Masse vom Schmp.  $40^\circ$  und Sdp.  $190^\circ$ ), das wir mit Hilfe der Hofmann'schen Reaction aus dem früher beschriebenen *N*-Methyl-tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid gewonnen haben, bildet unter den gleichen Bedingungen, wie das oben erwähnte Aminopyrrolidin, zwei verschiedene Thiocarbaminate, die bei  $103^\circ$  bzw.  $172^\circ$  schmelzen.

Weitere Angaben über Salze, AcetylDerivate etc. werden in einer ausführlicheren Mittheilung in Liebig's Annalen erfolgen.

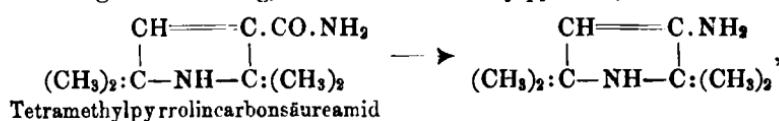
Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium an der Universität,  
Bonn, Universitätslaboratorium.

**352. H. Pauly und C. Boehm: Ueber das  $\beta$ -Ketotetramethylpyrrolidin.**

[IV. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Unterbromigsaures Kali formt das Amid der in Nachbarstellung zum Carboxyl ungesättigten Tetramethylpyrrolincarbonsäure<sup>1)</sup> nicht, wie man erwarten könnte, analog der Bildung des Aminotetramethylpyrrolidins aus dem Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure (siehe die vorige Abhandlung) in Aminotetramethylpyrrolin,



um, sondern unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in ein Pyrrolidinderivat, nämlich in das  $\beta$ -Keto- $\alpha$ - $\alpha'$ -tetramethylpyrrolidin oder Tetramethyl- $\beta$ -pyrrolidon. Diese Reaction ist das Endglied einer Kette von Umwandlungen, durch welche man aus dem  $\gamma$ -Ketotetramethylpiperidin, dem Triacetonamin, zu dessen niedrigerem Ringhomologen, als welches das  $\beta$ -Ketotetramethylpyrrolidin anzusehen ist, gelangen kann. Als Zwischenglieder

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2000 [1899].