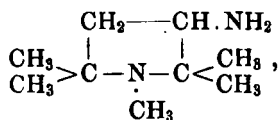


Auch das primär-tertiäre  $\beta$ -Amino-*N*-Methyl- $\alpha'$ -tetramethylpyrrolidin,



(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 Thiocarbamate, die bei  $103^\circ$  bzw.  $172^\circ$  schmelzen.

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

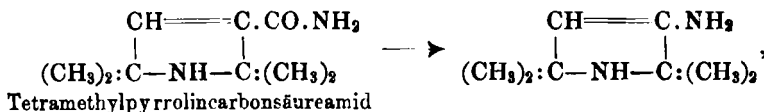
Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium an der Universität,  
Bonn, Universitätslaboratorium.

### 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.)

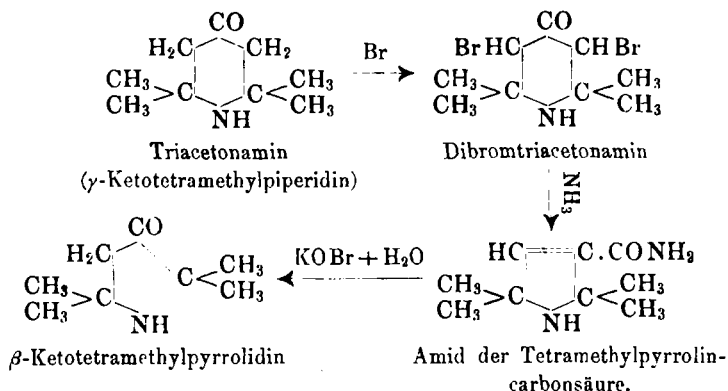
Unterbromigsaures Kali formt das Amid der in Nachbarstellung zum Carboxyl ungesättigten Tetramethylpyrrolincarbonsäure<sup>1)</sup> nicht, wie man erwarten könnte, analog der Bildung des Aminotetramethylpyrrolidins aus dem Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure (siehe die vorige Abhandlung) in Aminotetramethylpyrrolin,



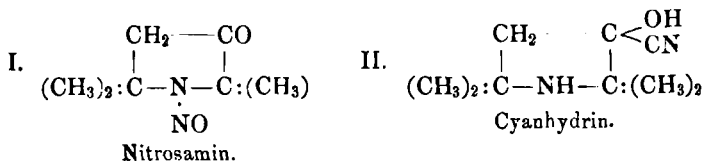
um, sondern unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in ein Pyrrolidinderivat, nämlich in das  $\beta$ -Keto- $\alpha'$ -tetramethylpyrrolidin oder Tetramethyl- $\beta$ -pyrrolidon. Diese Reaction ist das Endglied einer Kette von Umwandlungen, durch welche man aus dem  $\gamma$ -Ketotetramethylpiperidin, 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].

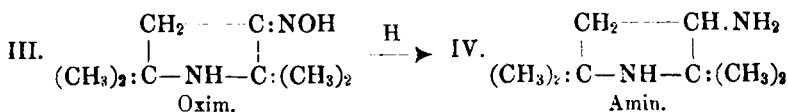
fungiren das Dibromtriacetamin<sup>1)</sup> und das Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure, wie folgendes Schema zeigt:



Das Tetramethyl- $\beta$ -pyrrolidon ist eine bewegliche, mit Wasserdampf sehr flüchtige Flüssigkeit vom Sdp. 175°, die im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Pyrrolidonen die Eigenschaften eines secundären Amins mit denen eines Ketons verbindet und daher dem Triacetamin sehr ähnlich ist. Es liefert eine Reihe meist durch Leichtlöslichkeit in Wasser gekennzeichneter Salze. Mit Natriumnitrit setzt sich sein Chlorhydrat zum Nitrosamin (I), haarfeine, filzige, blassgelbe Nadeln, Schmp. 75.5—76°, mit Cyankalium zu dem leicht zersetzlichen Cyanhydrin (II), in Wasser fast unlösliche, mikroskopisch kleine verwachsene Täfelchen, Schmp. 138°, um.



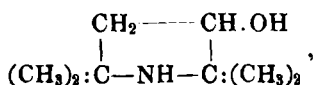
Die Ketonbase vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim (III), rautenförmige Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 172°, welches bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das in der vorhergehenden Publication beschriebene  $\beta$ -Aminotetramethylpyrrolidin (IV) übergeführt wird.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 668 [1897].

Durch Natriumamalgam wird das Pyrrolidon in eine um zwei Wasserstoffe reichere Base  $C_8H_{17}NO$  und in überwiegender Menge in eine um vier Wasserstoffatome reichere Base  $C_8H_{19}NO$  verwandelt.

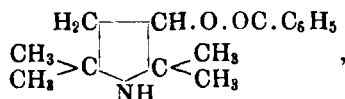
Erstere ist  $\beta$ -Hydroxytetramethylpyrrolidin,



rechtwinklige Tafeln, Schmp.  $71^\circ$ , Sdp.  $90\text{--}91^\circ$  unter 11.5 mm.

Letztere verdankt wahrscheinlich einer Aufspaltung des Ringes bei der Reduction ihre Existenz, doch haben wir ihre Formel bis jetzt noch nicht ermittelt. Sie bildet centriscb gruppirte Prismen, Schmp.  $26^\circ$ , Sdp.  $87.8\text{--}88^\circ$  unter 11.5 mm. Die Basen entstehen stets in wechselnden Mengen neben einander und können in Folge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in Aceton leicht getrennt werden.

Von physiologischem Interesse ist, dass der Benzoësäureester des Alkamins,



ein kräftiges locales Anaestheticum, wie das Eucain B<sup>1)</sup>, und der Mandelsäureester ein wenn auch nur sehr schwaches Mydriaticum ist (Dr. Hildebrandt). Es ergänzt dies unsere Kenntnisse über das Pyrrolidin insofern, als daraus hervorgeht, dass das Pyrrolidin und seine Derivate nicht nur in chemischer, sondern auch in physiologischer Hinsicht die Analoga des Piperidins und seiner Derivate sind<sup>2)</sup>.

Nähere Mittheilungen sollen in Liebig's Annalen gemacht werden.

Basel und Bonn.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1897 I, 610, 1217; II, 597.

<sup>2)</sup> Auch Pyrrolidin selbst verhält sich dem thierischen Organismus gegenüber sehr ähnlich dem Piperidin (Privatmittheilung von Dr. Hildebrandt).