

C_4H_6NCl . Ber. N 13.56, Cl 34.25.

Gef. » 13.64, » 34.42, 34.54.

Das Chlorpyrrolin schmilzt bei 50—51°. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, sehr leicht löslich und löst sich auch leicht in verdünnten Säuren. Aus der Acetonlösung fällt Wasser die Substanz in Nadeln oder Blättchen aus. Noch besser krystallisiert sie aus der Ligroinlösung beim Verdunsten. Sie ist, insbesondere in nicht ganz reinem Zustand, wenig beständig und geht beim Aufbewahren in braune, schmierige Substanzen über.

382. Julius Tafel und Paul Lawaczeck:

Über Thiopyrrolidon. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

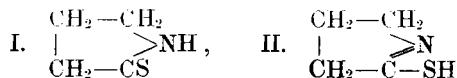
Vor 2 Jahren¹⁾ haben wir kurz über die Bildung von Thiopyrrolidon beim Erhitzen von Pyrrolidon mit Phosphortrisulfid berichtet. Die Ausbeuten waren jedoch wenig befriedigend. Wesentlich besser werden sie, wenn man das Trisulfid durch Pentasulfid ersetzt und gleichzeitig einen zuerst von Hantzsch²⁾ gebrauchten Kunstgriff benutzt, welcher in der Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels besteht. Es lässt sich so das Thiopyrrolidon in einer Ausbeute von 90 % des angewendeten Pyrrolidons erhalten. Damit ist auch der Thiokörper leicht zugänglich geworden, und wir haben die Eigenschaften und einige Reaktionen desselben näher untersucht.

Das Thiopyrrolidon bildet nur sehr unbeständige Salze mit Säuren, doch fällt ein Hydrochlorid aus, wenn man in eine Benzollösung trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Beim Trocknen im Vakuum gibt dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur sämtlichen Chlorwasserstoff wieder ab. Ebenfalls schwach, aber deutlich ausgeprägt, ist der saure Charakter des Thiopyrrolidons. Die Benzollösung desselben wird von Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung angegriffen, wobei das Kalium sehr viel energischer wirkt als das Natrium. Es entstehen weiße, mikrokristallinische, in Benzol unlösliche Pulver, welche schon mit kaltem Wasser in Alkalihydroxyd und Thiopyrrolidon zerfallen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1592 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 264 [1888]. Hantzsch hat bei der Darstellung von Thioacetamid Benzol angewendet. In unserem Fall ist das höher siedende Xylool zweckmäßiger.

Diese allgemeinen Eigenschaften lassen einen sicheren Entscheid zwischen den beiden für das Thiopyrrolidon möglichen Formeln (I) und (II):



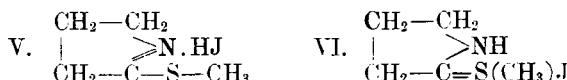
nicht zu, doch scheint uns die Schwerlöslichkeit in Alkali für die erste Formel zu sprechen. Weiter wird dieselbe gestützt durch den Umstand, daß es uns nicht gelungen ist, das Thiopyrrolidon durch Oxydation in ein Disulfid zu verwandeln. Den Alkalialzen des Thiopyrrolidons wird man dagegen wohl die Pseudoformel (II) zugrunde legen.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz erhielten wir eine kräftige Base der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$. Andererseits addiert das Thiopyrrolidon selbst energisch Jodmethyl, und bei der Zersetzung des Additionsprodukts mit Alkali bildet sich die gleiche Base $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$. Von den beiden für sie in Betracht kommenden Formeln:



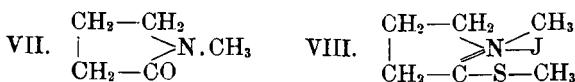
hat sich die zweite als richtig erwiesen. Die Base ist also als Pseudothiopyrrolidon-methyläther zu bezeichnen. Unser Konstitutionsbeweis besteht in zwei Reaktionen: Bei der Reduktion spaltet sich die Base in Pyrrolidin und Methylmercaptan, und bei geeigneter Oxydation entsteht Methylsulfonsäure. Die Methylgruppe muß also in der Base mit Schwefel verbunden sein.

Wird das Methyl-pseudothiopyrrolidon vorsichtig in trockenem Äther mit Jodwasserstoff behandelt, so bildet sich das gleiche Salz, das durch Anlagerung von Jodmethyl an Thiopyrrolidon entsteht, ohne daß wir ein Zwischenprodukt beobachten konnten. Es kommen also für diesen Körper die beiden Formeln V und VI in Betracht, von denen vielleicht die erste den Vorzug verdient, weil das Salz saure Reaktion zeigt.



Das Methyl-pseudothiopyrrolidon addiert nochmals Methyljodid, und das Additionsprodukt liefert beim Zersetzen mit Alkalien eine höchst unbeständige Base, welche sich spontan in 1-Methylpyrrolidon (VII)

und Methylmercaptan zersetzt, so daß also für das Jodmethylest der Formel VIII anzunehmen ist.



Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften des Thiopyrrolidons.

17 g Pyrrolidon werden in 70 g Xylol gelöst und mit 9 g Phosphorpentasulfid unter beständigem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde bis fast zum Sieden erhitzt, die gelbe Flüssigkeit heiß filtriert und der zähe, braune Rückstand mehrmals mit Xylol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisieren reichliche Mengen des Produkts aus, und durch Eindampfen der Mutterlauge werden noch weitere Krystallisationen erzielt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 75 % der theoretisch möglichen Menge; es ist gelb gefärbt und wird durch Umkrystallisieren aus heißem Xylol unter Zusatz von Tierkohle farblos erhalten.

0.1565 g Sbst.: 0.3558 g BaSO₄.

C₄H₇NS. Ber. S 31.68. Gef. S 32.08.

Das ganz reine Produkt schmilzt etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 116° (früher 114°). Es ist in warmem Wasser leicht löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren. Bei längerem Erwärmen der Lösung tritt milchige Trübung unter Abscheidung von Schwefel ein. Sehr leicht löst sich die Substanz in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, auch Alkohol löst in der Kälte leicht auf, ebenso heißes Benzol und Xylol; aus dem letzteren krystallisiert beim Erkalten weitaus die meiste Substanz in farblosen Nadeln aus. Bei 23° löst sich 1 Teil in ca. 21 Teilen Benzol. Schwer löslich ist die Substanz in Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Ligroin; die gesättigte Benzollösung wird durch Ligroin sofort krystallinisch gefällt.

Pseudothiopyrrolidone-methyläther.

Darstellung über das Kaliumsalz. — Eine 10-prozentige Benzollösung von Thiopyrrolidon wurde mit etwas weniger als der auf ein Atom berechneten Menge Kaliummetall am Rückflußkühler bis zur vollständigen Umsetzung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

5 g dieses Produkts wurden mit 20 g reinem Äther und 7 g Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt, dann vom gebildeten Jodkalium abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es blieb ein Öl, das bei 750 mm Druck bei 170° überdestillierte; da es auch in seinen übrigen Eigenschaften

völlig mit dem unten beschriebenen Produkt übereinstimmt, so haben wir auf eine Analyse verzichtet.

Darstellung über das Jodmethyлат. — Werden 6 g Thio-pyrrolidon, 30 g Benzol und 15 g Jodmethyl gemischt, so tritt zunächst allmählich Lösung ein, diese trübt sich dann wieder, und nach 24-stündigem Stehen ist das Ganze zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute kam der theoretisch möglichen Menge beinahe gleich. Zur Analyse wurde das Salz durch Lösen in Alkohol und Fällen mit reinem Äther umkristallisiert.

0.2991 g Sbst.: 0.2892 g Ag J.

$C_5H_{10}NSJ$. Ber. J 52.22 Gef. J 52.25.

Das Salz bildet weiße, sehr hygrokopische, verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch, welche sich an der Luft alsbald gelb färben. Schmp. 139°. In Wasser und warmem Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer.

Zur Darstellung des Methylpseudothiopyrrolidons wurde die Lösung des Salzes in der Hälfte seines Gewichtes Wasser solange mit einer konzentrierten Kalilauge (1:1) tropfenweise versetzt, bis die anfangs beim Umschütteln verschwindende Trübung blieb; dann wurde festes Kaliumcarbonat zugesetzt und das über der wäßrigen Flüssigkeit abgeschiedene Öl abgehoben. Die erstere wurde noch mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit dem Öl vereinigt. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbbraunes Rohprodukt, welches fast in der ganzen Menge bei 170° (755 mm Druck) überdestillierte.

0.3215 g Sbst.: 0.6171 g CO_2 , 0.2335 g H_2O . — 0.1934 g Sbst.: 23.1 ccm (26°, 751 mm). — 0.1505 g Sbst.: 0.3125 $BaSO_4$

C_5H_9NS . Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.20, S 27.8.

Gef. » 52.34, » 8.07, » 13.09, » 28.5.

Der Pseudothiopyrrolidomethyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, zugleich an Mercaptan und Pyrrolidin erinnerndem Geruch. In Wasser ist das Öl nur schwer löslich, die Lösung reagiert stark alkalisch; leicht löst es sich in verdünnten Säuren, und es wird daraus durch Alkalien wieder ölig abgeschieden; ebenfalls leicht löslich ist es in Äther, Benzol, Chloroform.

Reduktion des Methyl-pseudothiopyrrolidons.

Die Reduktion kann sowohl mit Zinkstaub und Essigsäure, als (in schwefelsaurer Lösung) elektrolytisch durchgeführt werden.

Reduktion mit Zink und Essigsäure. — 5 g Base wurden in 60 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Zinkstaub

in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, welcher mit einer mit gesättigter Quecksilbercyanidlösung beschickten Vollhardtschen Vorlage verbunden war. Nach kurzer Zeit begann in der letzteren die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlags. und nach $3\frac{1}{2}$ Stunden war dieselbe beendet.

Die Menge des Niederschlags betrug nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum 5.5 g, und seine Eigenschaften stimmten mit einem auf die übliche Art hergestellten Quecksilbermethylmercaptid vollkommen überein, so z. B. brauchten beide Präparate übereinstimmend ca. 70 Teile siedenden Amylalkohols zur Lösung. Zum Überfluß haben wir das aus Alkohol umkristallisierte Produkt analysiert.

0.9204 g Sbst.: 0.7212 g HgS.

$C_2H_6S_2Hg$. Ber. Hg 68.0. Gef. Hg 67.6.

Die in dem Erhitzungsgefäß verbliebene Reaktionsmasse wurde vom ungelösten Zink abgesaugt, das Filtrat mit überschüssigem Kali versetzt und destilliert, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und verdampft. Es blieben 3 g eines braunen Sirups, der, mit festem Kaliumhydroxyd destilliert, eine wasserhelle, bei 88° siedende Base lieferte; sie wurde mit Bariumoxyd getrocknet und ging dann wieder bei 88° (754 mm ·Druck) über. Ausbeute 0.6 g.

0.1036 g Sbst.: 0.2597 g CO_2 , 0.1178 g H_2O .

C_4H_9N . Ber. C 67.6, H 12.70.

Gef. » 68.3, » 12.64.

Das Produkt zeigt den charakteristischen Geruch der Pyrrolidinbase, und da von Ladenburg¹⁾ der Sdp. $86.5-88^\circ$ angegeben ist, so ist an der Identität unseres Produktes mit Pyrrolidin nicht zu zweifeln.

Elektrolytische Reduktion. — Die Reduktion wurde in 30-prozentiger Schwefelsäure als Lösungsmittel in dem mehrfach beschriebenen Apparat, an präparierten Bleikathoden, unter Kühlung mit fließendem Wasser vorgenommen. Die aus dem Kathodenraum entweichenden Gase wurden in Quecksilbercyanidlösung geleitet. Die Reduktion von 2 g der Base in 20 ccm Schwefelsäure war bei einer Stromstärke von 2.4 Amp. in $\frac{5}{4}$ Stunden beendet. Wieder hatten sich in der Vorlage reichliche Mengen Quecksilbermethylmercaptid abgeschieden. Die saure Kathodenflüssigkeit wurde wie oben verarbeitet und lieferte wieder scharf bei 88° siedendes Pyrrolidin.

0.1755 g Sbst.: 0.4575 g CO_2 , 0.2033 g H_2O .

C_4H_9N . Ber. C 67.6, H 12.7.

Gef. » 67.6, » 12.9.

¹⁾ Ladenburg und Petersen, diese Berichte **21**, 291 [1888].

Oxydation des Methyl-pseudothiopyrrolidons.

1 g der Base, in 50 ccm Wasser gelöst, wurde unter Umrühren allmählich mit einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und zwar so, daß eine neue Menge erst nach Verschwinden der Färbung eingetragen wurde. Die Reaktion verlief anfangs langsam, später schneller. Bis zur bleibenden Rötung wurden 150 ccm der Permanganatlösung verbraucht. Der Braunstein niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, das gelbe alkalische Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit viel Alkohol ausgekocht; derselbe hinterließ beim Abdampfen 1.2 g einer Krystallmasse, welche nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei sie in farblosen, seidenglänzenden, faserigen Krystallen erhalten wurde.

0.1475 g Sbst.: 0.0975 g K_2SO_4 . — 0.1696 g Sbst.: 0.2906 g BaSO_4 .

$\text{CH}_3\text{O}_3\text{SK}$. Ber. K 29.2, S 23.9.

Gef. » 29.3, » 23.5.

Durch Zusammensetzung und Eigenschaften erweist sich die Substanz identisch mit dem von Kolbe¹⁾ beschriebenen methylsulfonsauren Kalium. Das bei der Oxydation, vermutlich als zweites Produkt, entstandene Pyrrolidon haben wir nicht zu isolieren versucht.

Methylpseudothiopyrrolidon-jodmethyletat.

Die Addition von Jodmethyl an Methylpseudothiopyrrolidon verläuft bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam. Wir haben die Base mit der doppelten Menge Jodmethyl 24 Stunden stehen gelassen und dann im Vakuum das überschüssige Methyljodid abgetrieben; der Rückstand wurde direkt analysiert.

0.5964 g Sbst.: 0.5412 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NSJ}$. Ber. J 49.1. Gef. J 49.06.

Das Salz bildet weiße, sehr hygrokopische, verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch. Schmp. 122°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich. Beim Versuch, es durch Fällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther unzukristallisieren, trat Zersetzung ein.

Spaltung des Jodmethyletates mit Alkali.

Wird die wäßrige Lösung mit Alkali versetzt, so tritt im ersten Moment ein farbloses Öl als weiße Trübung auf, das sich aber sofort unter Bildung von 1-Methylpyrrolidon und Methylmercaptan zersetzt. Der Versuch wurde mit 12 g des Jodmethyletats, gemischt mit 30 ccm Wasser, in einem Fraktionier-

¹⁾ Ann. d. Chem. **54**, 174.

kolben dermaßen ausgeführt, daß die berechnete Menge (50 ccm) Normalkalilauge tropfenweise zugesetzt wurde. Jeder Tropfen erzeugte eine Trübung, die alsbald wieder verschwand. Es wurde dann im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Das entwickelte Methylmercaptan verflüssigte sich zum großen Teil in einer mit Eis gekühlten Vorlage und wurde zum anderen Teil in einer mit Quecksilbercyanidlösung beschickten Vorlage als Methylmercaptid gefällt. Schließlich wurde auch der verflüssigte Teil in diese Vorlage übergetrieben und der Niederschlag nach dem Umkristallisieren aus Alkohol umkristallisiert.

0.2480 g Sbst.: 0.1978 g HgS. — 0.2480 g Sbst.: 0.3995 g BaSO₄.

C₂H₆S₂Hg. Ber. Hg 68.0, S 21.8.

Gef. » 68.5, » 22.1.

Die im Fraktionierkolben verbliebene alkalische Flüssigkeit schied beim Sättigen mit Kaliumcarbonat ein dickes, violettes Öl ab; dieses wurde nach längerem Stehen abgehoben und die wäßrige Flüssigkeit mehrmals mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit dem Öl vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Nach dem Abdampfen des Benzols blieben 4 g eines braunen Öls von hohem Siedepunkt, welches bis zum letzten Tropfen unter 205° überging, die Hauptmenge zwischen 198° und 202°.

0.1408 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 747.5 mm).

C₅H₉ON. Ber. N 14.14. Gef. N 14.17.

Das Öl stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Pyrrolidonkalium erhaltenen Methyl-pyrrolidon¹⁾ überein und lieferte bei der Barytspaltung Methylaminobuttersäure vom Schmp. 145°.

383. Fredéric Reverdin: Nitrierung einiger Derivate des *p*-Amino-phenols.

[Fortsetzung unter Mitwirkung von Fritz Dinner.]

(Eingegangen am 31. Mai 1907.)

Um die früher schon von dem einen von uns und verschiedenen Mitarbeitern über den nämlichen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen²⁾ weiter fortzusetzen, haben wir unter wechselnden Bedingungen die Nitrierung von Derivaten des *p*-Aminophenols, die an der Hydroxylgruppe den Acetyl- oder Benzoylrest und an der Aminogruppe den Toluolsulfonylrest enthalten und umgekehrt, studiert.

Wir haben diese Derivate, von denen, soviel wir wissen, nur eins bekannt ist, nach den folgenden Verfahren dargestellt.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 37, 4452 [1904]; 38, 1593 [1905]; 39, 125, 2697 und 3793 [1906].