

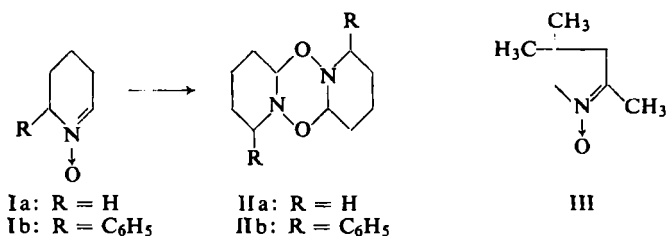
JAN THESING<sup>1)</sup> und WALTHER SIRRENBURGCyclische Nitrone, IV<sup>2)</sup>Darstellung und Eigenschaften des  $\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyds

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 27. Mai 1959)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Clemens Schöpf zum 60. Geburtstag gewidmet*

$\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyd wird durch Dehydrierung des aus *N*-Äthyl-pyrrolidin-*N*-oxyd erhältlichen *N*-Hydroxy-pyrrolidins monomer gewonnen. Umsetzungen dieses bisher einfachsten Nitrons mit Lithiumalanat, Phenylmagnesiumbromid und Phenylisocyanat werden beschrieben. Die Dehydrierung des 1-Hydroxy-2-phenyl-pyrrolidins mit Quecksilberoxyd führt zum 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxyd, im Gegensatz zum Verhalten des analogen Piperidinderivats, das zum 6-Phenyl- $\Delta^1$ -piperidein-*N*-oxyd dehydriert wird. Das unterschiedliche Verhalten analoger Pyrrolidin- und Piperidinderivate wird aus der Stereochemie erklärt.

Wir hatten früher Darstellung und Eigenschaften des nur als Dimeres IIa erhältlichen  $\Delta^1$ -Piperidein-*N*-oxyds (Ia) sowie einiger Derivate beschrieben<sup>3,4)</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir uns nun mit dem entsprechenden 5-Ring, dem  $\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyd (VI), befaßt. Homologe dieses Nitrons (z.B. III) sind bereits kürzlich von R. F. C. BROWN, V. M. CLARK und A. TODD<sup>5)</sup> durch Reduktion von  $\gamma$ -Nitroketonen mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid dargestellt worden.



Als Ausgangsmaterial zur Synthese von VI haben wir das *N*-Hydroxy-pyrrolidin (V) gewählt, dessen Darstellung uns auf verschiedenen Wegen gelang. Während unsere Oxydationsversuche von Pyrrolidin mit Wasserstoffperoxyd V nur in 1–4-proz. Ausbeuten lieferten (vgl. Versuchsteil), konnten wir das Hydroxylamin auf dem nachstehend beschriebenen Weg in guter Ausbeute rein gewinnen: *N*-Äthyl-pyrrolidin wurde mit Perhydrol zum Aminoxyd IV oxydiert, das im Vakuum thermisch zu *N*-

<sup>1)</sup> Anschrift: E. Merck AG., Darmstadt, Chemisches Hauptlaboratorium.

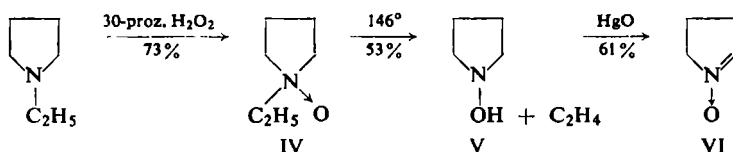
<sup>2)</sup> III. Mitteil.: J. THESING und W. SIRRENBURG, Chem. Ber. **91**, 1978 [1958].

<sup>3)</sup> J. THESING und H. MAYER, Chem. Ber. **89**, 2159 [1956].

<sup>4)</sup> J. THESING und H. MAYER, Liebigs Ann. Chem. **609**, 46 [1957].

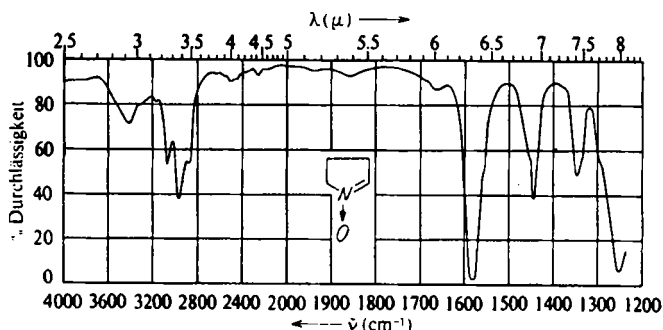
<sup>5)</sup> Proc. chem. Soc. **1957**, 97.

Hydroxy-pyrrolidin (V) zersetzt wurde<sup>6)</sup>. V ist ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 65–65.5°, das mit Triphenyltetrazolium-chlorid (TTC) die für die Hydroxylamine charakteristische rote Farbreaktion<sup>7)</sup> gibt.



Durch Dehydrierung des Hydroxylamins V mit Quecksilberoxyd in trockenem Chloroform entstand ein äußerst hygroskopisches, farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.04</sub> 57.5°, das sich nicht in unpolaren, dagegen leicht in polaren Lösungsmitteln löste. Für diese Substanz ergibt sich die Konstitution des  $\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyds (VI) auf Grund folgender Beobachtungen:

Wie *Analyse* und kryoskopische *Molekulargewichtsbestimmung* ergaben, kommt der Verbindung die auf VI stimmende Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO zu. Im *IR-Spektrum*



Abbild. 1. IR-Spektrum des  $\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyds (VI), als Öl mit CaF<sub>2</sub>-Prisma aufgenommen<sup>18)</sup>

(Abbild. 1) findet sich bei 6.32  $\mu$  die für die CN-Doppelbindung charakteristische Bande. Außerdem tritt bei 7.98  $\mu$  eine starke Absorptionsbande auf, die wir auch

Tab. 1.  $>\text{C}=\text{N}$ - sowie  $>\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Valenzschwingungen von Nitrone

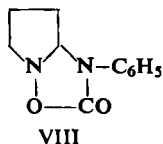
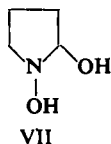
Nitron	Valenzschwingungen	
	$>\text{C}=\text{N}$ - ( $\mu$ )	$>\text{N}\rightarrow\text{O}$ ( $\mu$ )
$\Delta^1$ -Pyrrolin- <i>N</i> -oxyd (VI)	6.32	7.98
2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin- <i>N</i> -oxyd	6.35 od. 6.40	8.16
Acetophenon- <i>N</i> -methyl-nitron	6.28	8.03
Benzaldehyd- <i>N</i> -methyl-nitron	6.28	8.47 od. 8.58
Benzaldehyd- <i>N</i> -cyclohexyl-nitron	6.33 od. 6.40	8.62 od. 8.69
Benzaldehyd- <i>N</i> -benzyl-nitron	6.33	8.68

<sup>6)</sup> Solche Umsetzungen sind zuerst von W. WERNICK und R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1560 [1898], sowie L. MAMLOCK und R. WOLFFENSTEIN, ebenda 33, 159 [1900], durchgeführt worden. Weitere Beispiele: A. C. COPE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 71, 3929, 3433 [1949]; 75, 3212 [1953]; M. A. T. ROGERS, J. chem. Soc. [London] 1955, 769.

<sup>7)</sup> Lit. vgl. l.c.<sup>3)</sup>.

bei anderen Nitronen beobachteten (vgl. Tab. 1) und die der  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Bindung zukommen dürfte<sup>8)</sup>.

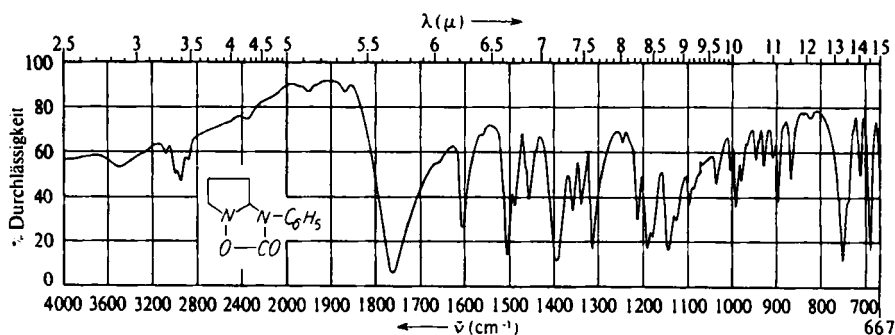
Die schwachen Banden bei 2.93 und 6.03  $\mu$  rühren von geringen Mengen Wasser her, das von der hygroskopischen<sup>9)</sup> Substanz begierig angezogen und sehr wahrscheinlich zum Nitronhydrat<sup>10)</sup> VII addiert wird. Wir haben mit der Substanz eine Karl-Fischer-Titration ausgeführt und nur einen Gehalt von 0.49 %  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für 1  $\text{H}_2\text{O}$  je Mol. VI: 17.48 %) gefunden. Unser Nitron dürfte also nicht in nennenswertem Umfang als Nitronhydrat VII vorliegen.



Das in methanolischer Lösung aufgenommene *UV-Spektrum* des Nitrons VI besitzt bei 232  $m\mu$  ( $\epsilon = 8640$ ) ein Absorptionsmaximum, was in guter Übereinstimmung mit dem von TODD und Mitarbb.<sup>5)</sup> bei III beobachteten UV-Absorptionsmaximum von 229  $m\mu$  ( $\epsilon = 9000$ ) steht.

Gleichfalls in bestem Einklang mit der Struktur VI stehen einige Umsetzungen, die wir mit der Substanz durchführten:

*Phenylisocyanat* wird in bekannter Weise<sup>11)</sup> zum 1.2.4-Oxa-diazolidon-(5) VIII angelagert. Die Konstitution VIII findet eine Bestätigung im IR-Spektrum des Anlagerungsproduktes (Abbild. 2), das bei 5.67  $\mu$  die für  $\gamma$ -Lactone charakteristische CO-Valenzschwingung zeigt.



Abbild. 2. IR-Spektrum von VIII in KBr<sup>18)</sup>

<sup>8)</sup> In Übereinstimmung findet man die  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Valenzschwingung des Pyridin-*N*-oxyds bei 8.05  $\mu$  und die  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Banden substituierter Pyridin-*N*-oxyde im Bereich zwischen 7.64 und 8.19  $\mu$ ; vgl. hierzu G. COSTA und P. BLASINA, Z. physik. Chem. [N. F.] 4, 24 [1955]; H. SHINDO, Pharmac. Bull. (Japan) 4, 460 [1956], und A. R. KATRITZKY und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1958, 2192, 2195. Für die Lage der  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Valenzschwingung in dimeren aliphatischen und aromatischen Nitrosoverbindungen gibt W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 976 [1957], den Bereich zwischen 7.04 und 8.50  $\mu$  an.

<sup>9)</sup> Damit ähnelt VI dem 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd<sup>4)</sup> oder III<sup>5)</sup>.

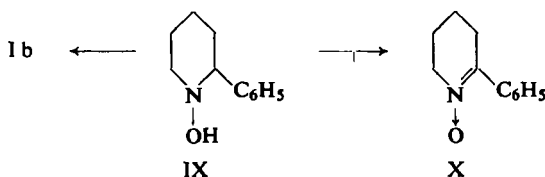
<sup>10)</sup> Zur Bildung von Nitronhydraten vgl. z. B. F. KRÖHNKE und E. BÖRNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2306 [1936].

<sup>11)</sup> Lit. vgl. H. STAUDINGER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 2, 562 [1919].

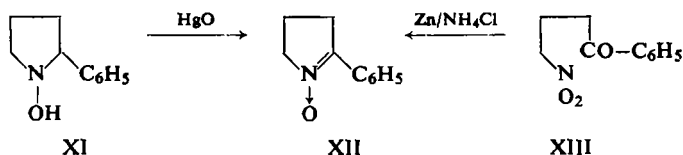
*Lithiumalanat* reduziert VI in siedendem Tetrahydrofuran bei  $1/2$ stündiger Reaktionsdauer zum *N*-Hydroxy-pyrrolidin (V). Eine solche Reaktionsweise ist, wie O. EXNER<sup>12)</sup> angibt, charakteristisch für Nitrone, da unter den genannten Bedingungen *N*-disubstituierte Hydroxylamine nicht angegriffen werden, während das Lithiumalanat *N*-monosubstituierte Hydroxylamine bis zur Aminstufe reduziert<sup>13)</sup>.

VI enthält nicht nur eine für *nucleophile Agenzien* besonders additionsfreudige Nitrongruppierung, sondern in der 3-Stellung auch eine reaktionsfähige CH-acide Methylengruppe. Man kann daher erwarten, daß sich VI in Analogie zu anderen aliphatischen Nitrone<sup>3,5,14)</sup> im Sinne einer Aldolkondensation di- oder gar *polymerisiert*. Tatsächlich verändert sich die Substanz schon beim Aufbewahren bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen; schneller erfolgt diese Reaktion erwartungsgemäß beim Erwärmen von VI in wäßrig-alkalischer Lösung. Hierbei entstehen u. a. amorphe, offenbar polymere Reaktionsprodukte. Wir wollen später mehr über solche Umsetzungen berichten.

Schließlich haben wir das  $\Delta^1$ -Pyrrolin-*N*-oxyd (VI) mit *Phenylmagnesiumbromid* umgesetzt und hierbei das zu erwartende 1.3-Additionsprodukt XI erhalten. Die Dehydrierung dieser Substanz erschien uns von Interesse, nachdem wir bei der Dehydrierung des homologen 1-Hydroxy-2-phenyl-piperidins (IX) mit Quecksilberoxyd statt des erwarteten 2-Phenyl- $\Delta^1$ -piperidein-*N*-oxyds (X) das Nitron Ib erhalten hatten<sup>4)</sup>. Das Dehydrierungsmittel greift also — offenbar aus sterischen Gründen — an der dem Phenylrest abgekehrten Seite an.



Hingegen entstand bei der Dehydrierung des zu IX ringhomologen 1-Hydroxy-2-phenyl-pyrrolidins (XI) das Nitron XII. Die Konstitution dieses Nitrons folgt einerseits daraus, daß die Substanz auch durch Reduktion des  $\gamma$ -Nitroketons XIII mit Zink und Ammoniumchlorid erhalten werden kann, zum anderen ergibt sie sich aus dem UV-Spektrum<sup>2)</sup>.



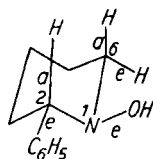
Der unterschiedliche Ablauf der Dehydrierung der ringhomologen Hydroxylamine IX und XI läßt sich sterisch gut deuten: das *Piperidin*-Derivat IX dürfte aus energie-

<sup>12)</sup> Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 202 [1955].

<sup>13)</sup> R. T. GILSDORF und F. F. NORD, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1837 [1952].

<sup>14)</sup> F. H. BANFIELD und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **1926**, 1612.

tischen Gründen eine Konstellation XIV einnehmen, in der beide Substituenten äquatorial angeordnet sind<sup>15)</sup>. Bei der Dehydrierung von XIV an einer Quecksilber-



XIV

oxyd-Oberfläche könnte nun das äquatoriale H-Atom in der 6-Stellung besonders leicht abgelöst werden, während die sterisch schwerer zugänglichen axialen H-Atome in der 2- und 6-Stellung von dem Dehydrierungsmittel nicht angegriffen werden. Im Pyrrolidin-Derivat XI fehlen natürlich analoge sterische Unterschiede zwischen 2- und 5-ständigen H-Atomen. Erwartungsgemäß wird in diesem Falle das dem aromatischen Kern benachbarte und

daher stärker reaktivierte H-Atom dehydriert.

Die verschiedene Stabilität des Nitrons VI und seines Ringhomologen Ia läßt sich aus den unterschiedlichen Spannungsverhältnissen bei 5- und 6-Ringsystemen leicht verstehen<sup>16)</sup>. Die Aufhebung der Doppelbindung bei der Dimerisation von Ia dürfte eine Abnahme der Pitzer-Spannung im Molekül bedingen und ist offenbar mit einer Ursache für das Dimerisationsbestreben dieses eine cyclische Doppelbindung enthaltenden 6-Ringes zum energieärmeren gesättigten System IIa. Bei einer analogen Dimerisation von VI müßte man dagegen eine Erhöhung der Pitzer-Spannung erwarten, die der Dimerisation entgegenwirkt und der Grund dafür sein dürfte, daß das Nitron VI monomer erhalten werden kann.

Die Nitrone VI und Ia zeigen somit ein ähnliches Verhalten, wie es zuerst von C. SCHÖFF und Mitarbb.<sup>17)</sup> bei den Grundkörpern dieser Nitrone, dem  $\Delta^1$ -Pyrrolin sowie  $\Delta^1$ -Piperidein, gefunden wurde. Auch hier ist offenbar der monomere 5-Ring vor dem monomeren 6-Ring energetisch bevorzugt: So erwies sich die Beständigkeit des Aldehydammoniak-artigen Trimeren der 5-Ringverbindung als geringer, und die Depolymerisation zum Monomeren erfolgte leichter als beim entsprechenden 6-Ring-Homologen.

Wir danken der DR. KARL-MERCK-STIFTUNG für ein Stipendium, das dem einen von uns (W. S.) die Teilnahme an dieser Untersuchung ermöglichte.

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu z. B. W. G. DAUBEN und K. S. PITZER in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956, S. 13f., dort weitere Literatur.

<sup>16)</sup> K. S. PITZER, *Science* [New York] **101**, 672 [1945]; vgl. bei W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry*, Butterworth, London 1954, Bd. 1, S. 67f., G. S. HAMMOND bei M. S. NEWMAN<sup>15)</sup>, S. 445. — Die Spannungsverhältnisse bei analogen Carbocyclen finden ihren unmittelbaren Ausdruck in den verschiedenen Hydrierungswärmen des Cyclopentens ( $\Delta H_{82}^\circ = -26.92$  kcal/Mol; M. A. DOLLIVER, T. L. GRESHAM, G. B. KISTIAKOWSKY und W. E. VAUGHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 831 [1937]) und des Cyclohexens ( $\Delta H_{82}^\circ = -28.59$  kcal/Mol; G. B. KISTIAKOWSKY, I. R. RUHOFF, H. A. SMITH und W. E. VAUGHAM, ebenda **58**, 137 [1936]).

<sup>17)</sup> C. SCHÖFF, H. ARM und H. KRIMM, *Chem. Ber.* **84**, 690 [1951]; Dissertat. H. KRIMM, Darmstadt 1950. Inzwischen wurde das  $\Delta^1$ -Pyrrolin auch von D. W. FUHLAGE und C. A. VAN DER WERF, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6249 [1958], untersucht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>18)</sup>

*N*-Äthyl-pyrrolidin-*N*-oxyd (IV): Zu 8.2 g (0.083 Mol) *N*-Äthyl-pyrrolidin<sup>19)</sup> ließ man nacheinander unter Rühren und Kühlen 17.8 g (0.166 Mol) *Perhydropol* sowie etwa 6 ccm Wasser zutropfen, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Anschließend wurde zuerst 1/2 Stde. unter Eiskühlung, dann ohne Kühlung weitergeführt. Man erhitzte nun die klare Lösung 13 1/2 Stdn. unter Rühren auf 60°, zerstörte überschüss. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Zugabe von 0.1 g Platinmohr und schüttelte nach dem Abfiltrieren des Platins unverändertes Amin mit Äther aus.

Aus 1 ccm der wäßrigen Phase (insgesamt 210 ccm) fielen mit wäßr. Pikrinsäure 90 mg (66.2 % d. Th.) des noch unscharf bei 115–121° schmelzenden *Pikrats von IV* aus. Aus Alkohol gelbe Stäbchen vom Schmp. 138.5–139.5° (Zers.).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (344.3) Ber. C 41.86 H 4.68 N 16.28 Gef. C 41.52 H 5.00 N 16.91

Die wäßrige Phase wurde i. Vak. bei 70–75° eingedampft, wobei das *N*-Oxyd als hellgelber öligler Rückstand zurückblieb, der nicht weiter gereinigt und anschließend der Pyrolyse unterworfen wurde.

*N*-Hydroxy-pyrrolidin (V)

a) aus IV: Das aus dem vorigen Versuch erhaltene ölige *N*-Oxyd IV wurde in einer Destillationsapparatur bei 15 Torr langsam auf 146° Badtemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur begann die Zersetzung von IV unter Äthylenentwicklung, die sich in einem Druckanstieg auf 30 Torr bemerkbar machte. Das gebildete V destillierte langsam bei einer Siedetemperatur von 48° über. Man steigerte die Badtemperatur bis auf 156°<sup>20)</sup>, wobei der Siedepunkt bis auf 70° anstieg. Als die Reaktion beendet war, sank der Druck wieder auf 15 Torr. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet<sup>21)</sup> und der Äther abgedampft. Als Rückstand verblieb ein gelbes Öl, das bei der Destillation 3.85 g (53 % d. Th.) farbloses V vom Sdp.<sub>12</sub> 65–65.5° lieferte. Beim Aufbewahren im Tiefkühlschrank (–20 bis –30°) kristallisierte die Substanz zu farblosen Stäbchen vom unscharfen Schmp. 13–18°. Sie gibt mit TTC die für Hydroxylamine charakteristische tiefrote Farbreaktion<sup>7)</sup> in schwach alkalischer, wäßriger Lösung. Das *Hydrogenoxalat von V* fiel aus einem Äther/Aceton-Gemisch in 93.5-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 121.5–123° aus. Aus Methanol Schmp. 123–124° (sintert ab 121°).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO · C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (177.2) Ber. C 40.67 H 6.26 N 7.90 Gef. C 40.68 H 6.35 N 8.07

Das aus Äther gefällte *Pikrat von V* vom Schmp. 146° (Zers., sintert ab 138°) zersetzt sich am Licht.

b) durch Oxydation von Pyrrolidin: Das von W. RUPPERT<sup>22)</sup> beschriebene Verfahren zur Oxydation von Pyrrolidin mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ameisensäure-äthylester lieferte anstelle der angegebenen 67 % V ein Basengemisch, aus dem V nur in etwa 1-proz. Ausbeute als *Pikrat* isoliert werden konnte. Oxydiert man Pyrrolidin in wäßriger Lösung in Analogie zur Darstellung

<sup>18)</sup> Alle Schmelzpunkte unkorrigiert. Das UV-Spektrum wurde mit einem Unicam-Spektrophotometer SP 500, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

<sup>19)</sup> Darstellbar z. B. nach G. H. COLEMAN, G. NICHOLS und T. F. MARTENS, Org. Syntheses 25, 14 [1945].

<sup>20)</sup> Gegen Ende der Pyrolyse beobachteten wir häufig ein plötzliches, heftiges Verpuffen des Rückstandes (Peroxyde?). Man steigert deshalb die Badtemperatur nicht über 156°, sondern senkt sie gegen Ende der Reaktion auf 145–150°.

<sup>21)</sup> Geringe Mengen Wasser werden durch das hygroskopische Aminoxyd IV eingeschleppt.

<sup>22)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, DAS 1004191 vom 14. 3. 1957.

von *N*-Hydroxy-piperidin aus Piperidin<sup>23)</sup>, so bildet sich ebenfalls ein Basengemisch, aus dem *V* in etwa 4-proz. Ausbeute als Pikrat erhalten wurde.

c) *durch Reduktion von VI mit Lithiumalanat*: Zur Aufschlammung von 1.12 g (29.4 mMol) Lithiumalanat in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren die Lösung von 0.5 g (5.89 mMol) *VI* in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen und erhitzte das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Man hydrolysierte mit Wasser und 15-proz. Natronlauge und saugte vom Aluminiumhydroxyd-Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde in konz. Natronlauge gelöst und die Lösung 3 mal mit insgesamt 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten Lösungen und Verdampfen der Lösungsmittel verblieben 0.62 g eines gelben Öles, das mit TTC sofort eine tiefröte Färbung<sup>7)</sup> gab. Aus der absol. ätherischen Lösung des Öles wurde mit acetonischer Oxalsäure das *Hydrogenoxalat von V* in 61.6-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 121–122.5° (Sintern ab 114°) gefällt. Aus Alkohol Schmp. 123–124°; keine Schmp.-Depression mit nach a) dargestelltem Hydrogenoxalat vom gleichen Schmp.

*Δ<sup>1</sup>-Pyrrolin-N-oxyl (VI)*: Zur Lösung von 5.0 g (0.0575 Mol) *V* in 150 ccm gereinigtem<sup>24)</sup> trockenem Chloroform fügte man auf einmal 24.9 g (0.115 Mol) gelbes Quecksilberoxyd. Das Gemisch erwärmte sich beim Schütteln, und das Quecksilberoxyd färbte sich sofort graugrün bis schwarzgrau. Nach 2stdg. Schütteln auf der Maschine wurden weitere 6.5 g (0.03 Mol) gelbes Quecksilberoxyd zugesetzt und nochmals 2 Stdn. geschüttelt. Man saugte den Niederschlag ab, wusch mit trockenem Chloroform und dampfte das Filtrat i. Vak. bei 40° ein. Als Rückstand erhielt man ein gelbbraunes Öl, das 86 Stdn. i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffinschnitzeln getrocknet wurde. Die Hochvakuumdestillation des Rohproduktes ergab 3.52 g (72 % d. Th.) eines hellgelben Öles vom Sdp.<sub>0.07</sub> 65°, das bei nochmaliger Destillation 3.02 g (61.5 % d. Th.) farbloses *VI* vom Sdp.<sub>0.04</sub> 57.5° lieferte.

Das in 94.6-proz. Ausbeute aus Äther gefällte *Pikrat* schmolz bei 120° (Zers.; Sintern ab 114°). Aus Äthanol Schmp. 124.5–125.5° (Zers.; Sintern ab 120°).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (314.2) Ber. C 38.22 H 3.24 N 17.83 Gef. C 38.33 H 3.43 N 17.50

Die *kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung* wurde in absol. Dioxan durchgeführt.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO (85.1) Gef. Mol.-Gew. 87.6, 68.0, 68.4

*VI* ist ein äußerst hygroskopisches Öl, das sich in Wasser, Dioxan, Tetrahydrofuran und allen polaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohol, Chloroform und Aceton, gut löst, während es in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Äther, Benzol und Cyclohexan, schwer löslich ist.

*VI* gibt mit TTC in wäßrig-schwach alkalischer Lösung keine momentane Rotfärbung. Nach etwa 5 Min. tritt eine schwache Rosafärbung ein, die langsam in eine dunkle Rotfärbung übergeht. Offenbar entstehen beim Aufbewahren aus *VI* Hydroxylamgruppierungen enthaltende Polymerisationsprodukte, die für diese Farbreaktion verantwortlich sein dürften.

*Umsetzung von VI mit Phenylisocyanat*: Zur Lösung von 0.16 g (1.88 mMol) frisch destilliertem *VI* in 1 ccm gereinigtem<sup>24)</sup> absol. Dioxan fügte man die Lösung von 0.224 g (1.88 mMol) Phenylisocyanat in 4 ccm Dioxan, wobei sich das Gemisch erwärmte. Es wurde 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann das Lösungsmittel i. Vak. bei 40° abdestilliert. Hierbei blieb ein hellgelbes Öl zurück, das nach 12stdg. Aufbewahren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<sup>23)</sup> Vgl. R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2777 [1892]; C. SCHÖPF, A. KOMZAK, F. BRAUN und E. JACOB, Liebigs Ann. Chem. **559**, 40 [1948].

<sup>24)</sup> Das verwendete Chloroform wurde nach C. WEYGAND, „Organisch-chemische Experimentierkunst“ (2. Auflage, Leipzig 1948), S. 129f., gereinigt und mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

mit Kristallen durchsetzt war und beim Anreiben zu 0.38 g (99% d. Th.) *VIII* vom Schmp. 66–67.5° (Sintern ab 61°) erstarrte. Aus Alkohol farblose Stäbchen vom Schmp. 69–70°.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$  (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.80 H 6.12 N 13.36

*1-Hydroxy-2-phenyl-pyrrolidin (XI)*: Man ließ zur Lösung von 2.05 g (23.6 mMol) frisch destilliertem *VI* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 5 Min. unter Rühren 20.0 ccm (36.4 mMol) absol. ätherische *Phenylmagnesiumbromid*-Lösung<sup>25)</sup> zutropfen. Die Lösung erwärmte sich, und es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der sich nach Zugabe etwa der Hälfte der Grignard-Lösung wieder löste. Man erhitzte noch 1/2 Stde. zum Sieden und hydrolysierte nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 6 g Ammoniumchlorid und 8 ccm konz. wäßrigem Ammoniak in 25 ccm Wasser. Die wäßr. Schicht wurde abgetrennt und mit Äther ausgeschüttelt.

Zur Abtrennung des bei der Grignard-Reaktion entstandenen Biphenyls schüttelte man die vereinigten Äther/Tetrahydrofuran-Lösungen 3 mal mit insgesamt 140 ccm 2*n* HCl aus. Den salzsauren Auszug extrahierte man mit Äther, sättigte dann mit Natriumhydrogencarbonat und schüttelte wieder mit Äther aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 3.43 g (83% d. Th.) eines mit Kristallen durchsetzten Öles, das beim Kühlen und Reiben mit dem Glasstab zu farblosen Kristallen vom unscharfen Schmp. 48–52° (sintert schon bei Raumtemperatur) erstarrte. Aus Petroläther erhält man *XI* in farblosen Stäbchen vom Schmp. 59–60°.

$C_{10}H_{13}NO$  (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.47 H 7.91 N 8.55

*XI* gibt in Chloroformlösung mit TTC beim Durchschütteln mit 1–2 Tropfen 2*n* NaOH eine tiefrote Färbung<sup>7)</sup>.

*2-Phenyl-Δ<sup>1</sup>-pyrrolin-N-oxyl (XII)*: Zur Lösung von 0.13 g (0.8 mMol) *XI* in 20 ccm Chloroform<sup>24)</sup> fügte man 0.4 g (1.4 mMol) gelbes Quecksilberoxyd. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, wobei sich das Quecksilberoxyd langsam olivgrün färbte. Dann wurden nochmals 0.2 g (0.9 mMol) gelbes Quecksilberoxyd hinzugefügt und weitere 2 Stdn. geschüttelt. Man saugte vom Niederschlag ab und erhielt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei 40° als Rückstand 0.145 g einer mit wenig Öl durchsetzten kristallinen Masse. Sie wurde mit 3 ccm absol. Äther durchgerieben, wobei man 0.03 g (23.4% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 97.5–100° (Sintern ab 70°) erhielt, die, aus Cyclohexan umkristallisiert, bei 99–100° schmolzen, das gleiche UV- und IR-Spektrum wie authentisches *XII* vom Schmp. 101° besaßen und mit diesem keine Schmp.-Depression ergaben.

Aus der äther. Lösung fielen mit äther. Pikrinsäure 0.03 g (9.5% d. Th.) *Pikrat* vom Schmp. 85–91° (Sintern ab 70°) aus. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 101–102° (Zers.) und gab mit dem *Pikrat* von *XII* vom Schmp. 105–106° keine Schmp.-Depression. Die Gesamtausbeute an *XII* beträgt somit 32.9% d. Th.

<sup>25)</sup> Der durch Titration ermittelte Gehalt an Grignard-Reagenz betrug 0.329 g Phenylmagnesiumbromid je ccm.