

0.1195 g Sbst.: 27.3 ccm N (16°, 763 mm).

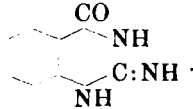
$C_8H_7N_3O$. Ber. N 26.1. Gef. N 26.7.

Die Stickstoffbestimmung der sublimirten Substanz gab zu wenig Stickstoff.

0.1216 g Sbst.: 26.0 ccm N (13°, 762 mm).

Gef. N 25.3.

Es scheint auf diese Weise ein 2-Imino-4-keto-tetrahydrochinazolin entstanden zu sein, wie dies schon von Griess¹⁾ auf andere Weise erhalten, jedoch nicht näher beschrieben wurde.



Hr. cand. chem. Lederer ist mit der eingehenderen Untersuchung angeführter Substanzen beschäftigt, und ich möchte bitten, mir die weitere Bearbeitung genannter Verbindungen überlassen zu wollen.

Rostock, den 9. März 1905.

215. O. Kühling und Franz Falk: Ueber Lactambildung aus γ -Lactonen und die Festigkeit des Pyrrolidonkerns.

(Eingegangen am 8. März 1905.)

Bekanntlich wirkt Ammoniak auf γ -Lactone in verschiedener Weise ein; eine Anzahl von diesen wird in unbeständige Oxysäureamide verwandelt, welche leicht wieder in die Componenten zerfallen, andere γ -Lactone bilden dagegen mit Ammoniak wesentlich beständigere Lactame, ringförmig gebundene Säureimide, deren Entstehung wohl unter intermediärer Bildung von Oxysäureamiden und Wasserabspaltung aus den Letzteren zu denken ist. Nach Hans Meyer²⁾ ist das Verhalten des eventuell nur intermediär entstehenden Oxysäureamids abhängig von dem Charakter seiner alkoholischen Hydroxylgruppe. Ist Letztere tertiär oder secundär und zugleich Bestandtheil des Restes eines ungesättigten Alkohols, entspricht sie also

den Formelbildern $.C.C \begin{array}{l} C \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ OH \end{array}$, $.C.C \begin{array}{l} C \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ OH \end{array}$, bzw. $.C:C \begin{array}{l} H \\ \diagdown \\ OH \end{array}$, so

tritt Wasserabspaltung unter Lactambildung ein, Letztere bleibt dagegen

¹⁾ Diese Berichte 13, 977 [1880].

²⁾ Monatsh. für Chem. 20, 732 [1899].

aus, wenn das Hydroxyl dem Rest eines primären oder gesättigten secundären Alkohols angehört.

Die II. Meyer'schen Annahmen scheinen uns in einem Punkt revisionsbedürftig zu sein. Zwar erscheint die Meyer'sche Theorie durch die Thatsachen genügend begründet, soweit es sich um Lactambildung solcher Verbindungen handelt, welche die Gruppen $\cdot\text{C}:\text{CH}.\text{OH}$ und $\cdot\text{C}.\text{C}(:\text{C}).\text{OH}$ enthalten, dagegen erscheint es uns zweifelhaft, dass

Oxysäureamide, welche den tertiären Alkoholrest $\begin{matrix} \cdot\text{C} > \text{C} < \text{C} \\ \cdot\text{C} & & \text{OH} \end{matrix}$ enthalten, immer Lactamcondensation erleiden. Das zuletzt angeführte Formelbild unterscheidet sich von den übrigen durch das Fehlen der Doppelbindung; Verbindungen, welche ihm entsprechen, besitzen also nicht a priori den schwach sauren Charakter, welche Doppelbindungen organischen Körpern verleihen. Wir sind nun der Meinung, dass gerade der saure Charakter des Alkoholrestes die Tendenz zur Lactamcondensation bedingt und nehmen an, dass nur diejenigen Oxysäureamide, welche die Gruppe $\begin{matrix} \cdot\text{C} > \text{C} < \text{C} \\ \cdot\text{C} & & \text{OH} \end{matrix}$ enthalten, Condensation erleiden,

in welchen eins der einfach gebundenen Kohlenstoffatome einem negativen Rest angehört, dass dagegen die Condensation ausbleiben wird, wenn diese Kohlenstoffatome sämmtlich positiven Charakter besitzen, also Alkylgruppen angehören. Für unsere Annahme spricht die von dem Einen von uns beobachtete Thatsache, dass das Mononitril des α -Methyl-oxylglutarsäureesters, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})(\text{CN}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, bzw. sein Lacton, in welchem eins der fraglichen Kohlenstoffatome einer (negativen) Cyangruppe angehört, mit Ammoniak glatt in das zugehörige Lactam, 2-Methylpyrrolidon-2 carbonsäurenitril, $\text{CH}_3.$

$\begin{matrix} \text{C} < \text{NH} \\ (\text{CN}) \end{matrix}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}$ übergeht¹⁾, ohne die Isolirung eines Zwischenproductes zu gestatten, und der im Folgenden hervorgehobene Einfluss negativer Substituenten auf die Beständigkeit des Pyrrolidonringes. Den directen Nachweis, dass Verbindungen, in welchen sämmtliche Kohlenstoffatome der Gruppe $\begin{matrix} \cdot\text{C} > \text{C} < \text{C} \\ \cdot\text{C} & & \text{OH} \end{matrix}$ positiven Charakter besitzen, mit Ammoniak nicht unter Lactambildung reagiren, hoffen wir durch Untersuchung des Verhaltens des γ -Oxyisocapronsäurelactons, $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}$ und ähnlicher Verbindungen erbringen zu können.

In der vorher citirten Abhandlung des Einen von uns ist nachgewiesen, dass das Mononitril des α -Methyloxyglutarsäureesters bzw.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2364 [1839]; 23, 708 [1890].

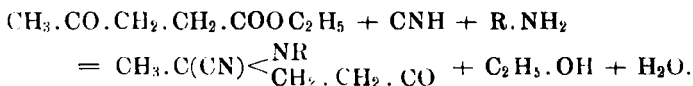
sein Lacton nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen unter Lactambildung reagirt. Es schien uns nun von Interesse, festzustellen, ob bei im Benzolkern substituirten aromatischen Aminen die Lactamcondensation durch die relative Stellung der Substituenten beeinflusst, eventuell ganz verhindert werden kann. Wir haben zu diesem Zweck das Nitril mit *p*-, *m*- und *o*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin und mit 4.1.3-*m*-, 2.1.4-*p*-, 4.1.2-*o*- und 3.1.2-*o*-Xylidin condensirt und dabei festgestellt, dass Lactamcondensation in allen Fällen eintritt¹⁾. Es hat sich aber doch ein weitgehender Einfluss der Stellung des Substituenten auf den quantitativen Verlauf der Condensation nachweisen lassen; denn unter annähernd gleichen Bedingungen verläuft bei Verwendung von *p*-Toluidin die Lactamcondensation nahezu vollständig, dagegen konnten bei Verwendung aller übrigen angeführten Amine stets erhebliche Mengen derselben beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Reactionsproducts mit verdünnter Salzsäure zurückgewonnen werden, ein Beweis, dass die Lactamcondensation in allen diesen Fällen durch den Einfluss des in *m*- und *o*-Stellung zur Aminogruppe befindlichen Substituenten behindert wird. Ob hierbei neben der Lactamcondensation Bildung von Oxysäureamiden eintritt, wie bei den einfachen, nicht durch negative Reste substituirten Lactonen, oder ob sich ein Theil der Ausgangsmaterialien der Reaction überhaupt entzieht, lässt sich auf dem angegebenen Wege nicht feststellen, da die Oxysäureamide nach Fittig²⁾ durch verdünnte Säuren glatt zersetzt werden. — Die sterische Behinderung ist bei denjenigen Aminen, welche in *o*-Stellung zur Aminogruppe substituiert sind, grösser als bei den *m*-Verbindungen. Es wurden bei der Condensation mit *m*-Toluidin ca. 40 pCt. Amin zurückgewonnen, bei Verwendung von *o*-Toluidin ca. 60 pCt.; β -Naphthylamin wurde zu ca. 73 pCt., α -Naphthylamin (nach erheblich längerer Einwirkung) zu ca. 80 pCt. zurückerhalten. Bei den Xylidinen lassen sich ähnliche Regelmässigkeiten nachweisen: 4.1.2-*o*-Xylidin, dessen Methyle in *m*- und *p*-Stellung zur Aminogruppe stehen, wurde zu ca. 20 pCt. wiedergewonnen, 4.1.3-*m*-Xylidin, in welchem die Methyle die *o*- und *p*-Stellung zum Amin einnehmen, zu ca. 50 pCt. und 2.1.4-*p*-Xylidin (Methyle in *o*- und *m*-Stellung zu dem zwischen ihnen befindlichen Ammoniakrest) zu ca. 80 pCt. Während diese Resultate durchaus den bei den isomeren Toluidinen gemachten Erfahrungen entsprechen, gab 1.2.3-*o*-Xylidin ein überraschend günstiges Resultat, indem es, trotzdem seine Methylgruppen sich in *o*- und

¹⁾ Die Versuche werden im hiesigen technologischen Institut auf Halogen- und andere Derivate primärer aromatischer Amine ausgedehnt.

²⁾ Ann. d. Chem. 256, 147.

m-Stellung zum Ammoniakrest befinden, nur zu 20 pCt. zurückerhalten wurde.

Die Bildung des Nitrils des α -Methyl-oxyglutarsäureesters und seine Umwandlung in das Lactamderivat erfolgten stets in einer Operation. Es wurden äquimolekulare Mengen von Lävulinsäureäthylester und primärem Amin in absolut-alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von wasserfreier Blausäure in Druckflaschen längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Der Reactionsverlauf wird durch folgendes Formelbild erläutert:



Die entstehenden Producte sind als Nitrile von 1-Aryl-2-methylpyrrolidon-2-carbonsäuren¹⁾ aufzufassen. Die Nitrile sind nur ausnahmsweise in festem Zustand gewonnen worden; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, zersetzen sich jedoch beim Erhitzen. Kocht man sie mit Aetzkalken, so spalten sie zwar Blausäure ab, zum grösseren Theil gehen sie aber in die entsprechenden Carbonsäuren über. Die Letzteren werden z. Th. in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn die Nitrile in üblicher Weise durch successives Behandeln mit kalten concentrirten Säuren und Kochen der nach längerer Einwirkung verdünnten Lösung verzeift werden. Die Carbonsäuren zeichnen sich durch ausserordentliche Beständigkeit aus; sie erleiden weder durch stärkeres Erhitzen für sich, noch durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien nennenswerthe Zersetzung. Wenn so eine bemerkenswerthe Beständigkeit des Pyrrolidonringes zu constatiren ist, sobald das 2-Kohlenstoff-Atom neben der Methylgruppe einen Substituenten von ausgeprägt saurem Charakter trägt, so ändert sich das Bild sofort, sobald an dessen Stelle Gruppen von schwächer sauren Eigenschaften treten. (Die Umwandlung der Nitrile in Verbindungen mit rein positiven Substituenten, wie $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, ist bisher überhaupt nicht gelungen.) Werden nämlich die Nitrile in starkem Ammoniak suspendirt und die Mischungen mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich zwar meist die zugehörigen Thioamide, aber die Ausbeuten sind recht gering, und es lässt sich nachweisen, dass dies durch eine weitgehende Zersetzung bedingt ist, denn aus den Nebenproducten konnte stets das zur ursprünglichen Condensation verwendete primäre Amin, und zwar zuweilen in recht erheblicher Menge, erhalten werden. Da in den isolirten Thioamiden der Pyrrolidonring ziemlich beständig ist, so muss man wohl annehmen, dass die häufig weitgehende Zersetzung auf die Bildung eines unbeständigen Zwischen-

¹⁾ Diese Berichte 22, 2366 [1889].

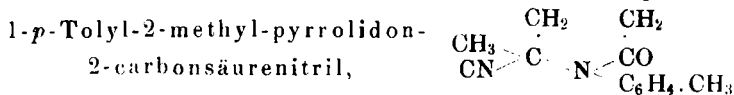
productes zurückzuführen ist, dessen Unbeständigkeit wohl auf der Anwesenheit einer sehr schwach negativen oder überwiegend positiven Gruppe beruht. Wir schliessen das aus den Erfahrungen, welche wir bei den Versuchen zur Ueberführung der Nitrile in Amidoxime machten. Bei diesen Versuchen wurde das erwartete Product nur in einigen Fällen, und auch dann nur in recht geringer Ausbeute, erhalten; unter den Nebenproducten liess sich das zur ursprünglichen Condensation verwendete primäre Amin nachweisen. In den Amidoximen, welche, dem amphoteren Charakter der ihnen eigenthümlichen Gruppe entsprechend, neben schwach sauren auch basische Eigenschaften besitzen, ist, unseres Erachtens in Folge der stark verringerten negativen Natur des Substituenten, die Beständigkeit des Pyrrolidonrings erheblich vermindert, denn die Verbindungen werden nicht nur durch Erhitzen mit Aetzkalkien, sondern sogar schon durch Kochen mit Ammoniak tiefgreifend zersetzt.

Bei den Umwandlungen der Nitrile in Thioamide und Amidoxime macht sich wieder der Einfluss des Substituenten in dem am Stickstoffatom des Kernes haftenden aromatischen Rest geltend. Während beide Verbindungen aus dem 1-*para*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidin-2-carbonsäurenitril relativ glatt gewonnen werden, liessen sich die isomeren 1-*meta*- bzw. 1-*ortho*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-Thioamide und -Amidoxime nicht erhalten; ebenso wenig konnten die dem 1- α -Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril entsprechenden Verbindungen erhalten werden. Dagegen gelang es, das vom 1- β -Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril abgeleitete Thioamid und Amidoxim zu fassen. Es ist das nicht auffallend, obgleich β -Naphthylamin in der Stellung des zweiten Benzolkerns zum Ammoniakrest dem *meta*-Toluidin ähnelt, denn es ist bekannt, dass von allen den Benzolkern substituierenden Kohlenwasserstoffresten die Methylgruppe zu sterischen Hindernissen besonders befähigt ist, und andererseits scheint der zweite Benzolkern des β -Naphthylamins weniger geeignet zu sein, sterisch hindernd zu wirken, weil seine Kohlenstoffkette durch die doppelte Fixirung an dem ersten Kern aus der Reactionssphäre der Aminogruppe abgelenkt ist.

Experimenteller Theil.

Bearbeitet von Franz Falk¹⁾.

1. Condensation von Lävulinsäure-äthylester mit Blausäure und *p*-Toluidin.

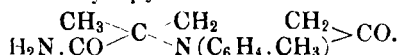


Darstellung: 40 g lävulinsaures Aethyl werden mit 9 g wasserfreier Blausäure und 30 g *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung 7 Stunden

¹⁾ Näheres siehe in der Dissertation von Franz Falk, Berlin 1904.

lang in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt, die Lösung abgedampft, der Rückstand in Aether gelöst, mehrmals mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Gelbliches Oel. Ausbeute fast quantitativ.

1-*p*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,



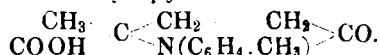
Das Nitril wird in eisgekühlter, rauchender Salzsäure gelöst; nach 24-stündigem Stehen wird auf Eis gegossen und mit Natriumcarbonat alkalisirt. Die abgeschiedene, zählflüssige Masse wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Weisse, blättrige Krystalle. Schmp. 175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in heissem Wasser und Aceton, schwer in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.206 g Sbst.: 0.5059 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 17.9 ccu N (21°, 762 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.24, H 6.90, N 12.07.

Gef. » 66.98, » 7.04, » 12.32.

1-*p*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,



Das Nitril wird wie vorher in eiskalter, rauchender Salzsäure gelöst, nach 12-stündigem Stehen ziemlich stark verdünnt und einige Stunden am Kühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt die Säure; aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Eindampfen eine weitere Menge ab. Zur Reinigung wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Weisse Tafeln. Schmp. 204°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heissem Wasser, schwer in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin.

0.2095 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.1244 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 8.1 ccu N (18°, 756 mm).

C₁₃H₁₅O₃N. Ber. C 66.95, H 6.48, N 6.00.

Gef. » 66.84, » 6.59, » 5.90.

Silbersalz: Durch Erhitzen der Lösung der Säure mit Silberoxyd. Krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen Tafeln. Wasserfrei.

0.1947 g Sbst.: 0.0614 g Ag.

C₁₃H₁₄O₃N Ag. Ber. Ag 31.77. Gef. Ag 31.54.

Baryumsalz, (C₁₃H₁₄O₃N)₂Ba + 4H₂O. Krystallisirt aus der eingedampften Lösung von Baryumcarbonat in der Lösung der Säure.

0.4885 g Sbst.: 0.0511 g H₂O (105°). — 0.4363 g Sbst.: 0.1698 g BaSO₄.
 Ber. H₂O 10.69, Ba 22.85.
 Gef. » 10.46, » 22.90.

Methylester, C₁₃H₁₄O₃N.CH₃.

Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff. Gelbliches, nicht krystallisirendes Oel in Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.2135 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₄H₁₇O₃N. Ber. N 5.67. Gef. N 5.86.

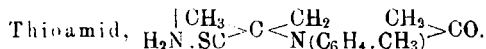
Ammoniak verwandelt den Ester in das Ammoniumsalz der Tolylmethylpyrrolidoncarbonsäure.

Anilid, C₁₃H₁₄O₂N.NH.C₆H₅.

Wird durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid der Säure erhalten. Letzteres entsteht nach H. Meyer beim schwachen Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid. Nach Verjagen des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand in Benzol gelöst und die Lösung mit überschüssigem Anilin drei Stunden gekocht. Hierauf wird das unverbrauchte Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt und die Benzollösung mit Ligroin behandelt. Nach Abscheidung harziger Verunreinigungen krystallisirt das Anilid in Tafeln, die aus siedendem Ligroin umkrystallisirt werden können.

0.1464 g Sbst.: 13 ccm N (24°, 736 mm).

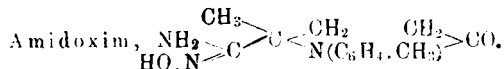
C₁₉H₂₀O₂N. Ber. N 9.1. Gef. N 9.35.



Entsteht beim Behandeln der mit Ammoniakwasser möglichst verdünnten alkoholischen Lösung des Nitrils oder der Suspension des Letzteren in wässrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Scheidet sich beim Behandeln des Reactionsproductes mit Aether in Krystallen ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 207—208° (unter Zersetzung). Ausbeuten schlecht. Die ätherische Lösung des Reactionsgemisches giebt an verdünnte Salzsäure *p*-Toluidin ab.

0.1522 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 15.1 ccm N (25°, 764 mm).

C₁₃H₁₆N₂O₂S. Ber. C 62.91, H 6.45, N 11.28.
 Gef. » 62.50, » 6.76, » 11.03.



Die alkoholische Lösung des Nitrils wird mit der wässrigen Lösung von Hydroxylamin versetzt. Nach längerem Stehen hat sich das Amidoxim in Nadeln abgeschieden. Eine weitere Menge wird aus der Mutterlauge erhalten. Die Verbindung wird aus heissem Benzol umkrystallisirt. Feine, glänzende, weisse Nadeln. Schmp. 163.5°. Löslich in Mineralsäuren und in Aetzalka-

lien. In Wasser und kaltem Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Die alkalische Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung einen graugrünen Niederschlag; beim Kochen der verdünnt-alkalischen und ammoniakalischen Lösung tritt Isonitrilgeruch auf.

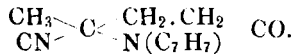
0.2182 g Sbst.: 0.5054 g CO₂, 0.138 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₃H₁₇O₂N₃. Ber. C 63.16, H 6.89, N 17.00.

Gef. » 63.17, » 6.93, » 17.25.

11. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und *m*-Toluidin.

1-*m*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril.



Darstellung wie beim entsprechenden Product aus *p*-Toluidin. Das Nitril wird als nicht krystallisirendes, dunkelbraunes Oel erhalten.

1-*m*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Darstellung wie bei der isomeren *p*-Verbindung. Das Amid krystallisirt in dicken Prismen. Schmp. 198°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

0.1536 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2028 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.1295 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.24, H 6.90, N 12.07.

Gef. » 67.07, » 6.87, » 12.00.

1-*m*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Darstellung wie bei der isomeren *p*-Verbindung. Krystallisirt aus Wasser in feinen, warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmp. 136°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform. Eisessig, mässig löslich in Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

0.1682 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.100 g H₂O — 0.1101 g Sbst.: 5.9 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₃H₁₅O₃N. Ber. C 66.95, H 6.45, N 6.00.

Gef. » 66.80, » 6.61, » 6.11.

Silbersalz, C₁₃H₁₄O₃NAg. Tafeln.

0.1520 g Sbst.: 0.048 g Ag.

Ber. Ag 31.77. Gef. Ag 31.58.

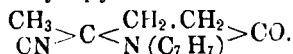
Methylester, C₁₄H₁₇O₃N. Krystallisirt nach langem Stehen in zu Rosetten vereinigten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1536 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 739 mm).

Ber. N 5.67. Gef. N 5.55.

III. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und *o*-Toluidin.

1-*o*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril,



Dickes, gelbes Oel, welches sich an der Luft braun färbt.

1-*o*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Aus Wasser feine, säulenartige Krystalle, Schmp. 215.5°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und heissem Aceton, schwerer in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Aether.

0.1576 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1306 g Sbst.: 14.0 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.24, H 6.90, N 12.07.

Gef. » 67.02. » 7.05, » 12.16, 12.32.

1-*o*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Bei der Verseifung des Nitrils bildete sich etwas *o*-Toluidin. Die Säure krystallisiert aus Aceton-Ligroin in feinen Nadeln. Schmp. 209.5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Wasser.

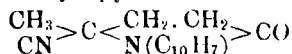
0.1794 g Sbst.: 0.4393 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.1219 g Sbst.: 6.3 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₃H₁₅O₃N. Ber. C 66.95, H 6.48, N 6.00.

Gef. » 66.79, » 6.73, » 5.94.

IV. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und β-Naphtylamin.

1-β-Naphtyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril,



Das nach Entfernung unveränderten Naphtylamins zurückbleibende braune Oel erstarrt bald krystallinisch und wird durch Aufstreichen auf Porzellan, Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Feine, weisse Krystalle¹⁾. Schmp. 78.5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

1-β-Naphtyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Farblose Krystalle. Schmp. 223°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in heissem Wasser, heissem Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

¹⁾ Die analytischen Daten sind leider abhanden gekommen.

0.2553 g Sbst.: 23.1 ccm N (24°, 759 mm). — 0.1504 g Sbst.: 0.8941 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.

Gef. » 71.49, » 5.68, » 10.36.

1- β -Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Wird aus dem vorstehend beschriebenen Amid durch Kochen mit 12-procentiger Salzsäure erhalten. Feine, farblose Blättchen. Schmp. 231°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin.

0.2007 g Sbst.: 0.5260 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.37, H 5.58, N 5.21.

Gef. » 71.47, » 5.68, » 5.33.

Baryumsalz: Krystallisirt wasserfrei in halbkugeligen Conglomeraten. 0.3667 g Sbst.: 0.1253 g BaSO₄.

(C₁₆H₁₄O₃N)₂Ba. Ber. Ba 20.40. Gef. Ba 20.12.

Zinksalz: Prismen.

0.1567 g Sbst.: 0.011 g H₂O (105°).

(C₁₆H₁₄O₃N)₂Zn + 2½H₂O. Ber. H₂O 6.96. Gef. H₂O 7.02.

Methylester: Die nach längerem Stehen erstarrende Verbindung wird zur Reinigung aus verdünntem Aceton krystallisirt. Schmp. 104—105°.

0.1749 g Sbst.: 8.0 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₇H₁₇O₃N. Ber. N 4.95. Gef. N 5.23.

Thioamid: Weisse Krystalle (aus heissem Wasser). Schmp. 151°.

0.1888 g Sbst.: 0.4564 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂S. Ber. C 67.60, H 5.64, N 9.86.

Gef. » — » 5.93, » 10.09.

Amidoxim: Feine Blättchen (aus siedendem Benzol). Schmp. 176°.

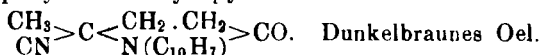
0.2150 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.061 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 22.6 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃. Ber. C 67.85, H 6.00, N 14.84.

Gef. » 68.04, » 6.30, » 15.02.

V. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und α -Naphthylamin.

1- α -Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril,



1- α -Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 247.5—248°. Leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.3359 g Sbst.: 0.8795 g CO₂, 0.1843 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 13.5 ccm N (15°, 769 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.
Gef. » 71.40, » 6.09, » 10.15.

1-*α*-Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmp. 255°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in heissem Wasser und Aether, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.2513 g Sbst.: 0.6565 g CO₂, 0.1287 g H₂O. — 0.2586 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.37, H 5.58, N 5.21.
Gef. » 71.25, » 5.69, » 5.26.

Methylester: Undeutliche Krystalle. Schmp. 91°.

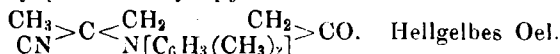
0.1820 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 753 mm).

C₁₇H₁₇O₃N. Ber. N 4.95. Gef. N 5.02.

VI. Condensation von Lävulinsäure-ester mit Blausäure und as.

m-Xylidin (NH₂:CH₃:CH₃ = 4:3:1, Sdp. 212°).

1-*m*-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril,



1-*m*-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Krystallisirt aus Wasser in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln. Schmp. 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Ligroin.

0.1758 g Sbst.: 0.4397 g CO₂, 0.1185 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.
Gef. » 68.21, » 7.49, » 11.50.

1-*m*-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Sternförmig vereinigte Prismen (aus Wasser). Schmp. 169°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1531 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₄H₁₇O₃N. Ber. C 68.02, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 67.70, » 6.80, » 5.80.

Kupfersalz: Grüne, tafelförmige Krystalle.

0.1491 g Sbst.: 0.0213 g CuO. — 0.1044 g Sbst.: 0.005 g H₂O.

(C₁₄H₁₆O₃N₂)₂Cu + 1½ H₂O. Ber. H₂O 4.62, Cu 11.45.
Gef. » 4.78, » 11.41.

Methylester: Längliche Tafeln (aus Aceton-Ligroin). Sintert von 93° an, ist bei 97.5° klar geschmolzen. In Wasser und Ligroin schwer löslich, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.2251 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{15}H_{19}O_3N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.43.

VII. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und p-Xylidin ($NH_2:CH_3:CH_3 = 2:1:4$, Sdp. 213.5°).

1-p-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril.

Hellgelbes Oel; färbt sich an der Luft braun.

1-p-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Feine Tafeln (aus Wasser). Schmp. 211°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, schwerer in Aceton, Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

0.1232 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.46.

1-p-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Glänzende, feine Nadeln (aus Aceton-Ligroin). Schmp. 226°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

0.1370 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.93.

VIII. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und o-Xylidin ($NH_2:CH_3:CH_3 = 4:1:2$, Schmp. 49°).

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril.

Oel.

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmp. 206–207°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und heissem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Ligroin.

0.1356 g Sbst.: 0.3394 g CO_2 , 0.091 g H_2O . — 0.1262 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » 68.32, » 7.46, » 11.41.

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln. Schmp. 192°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und warmem Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Benzol.

0.1628 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.2957 g Sbst.: 15.0 ccm N (22.5°, 758 mm).

C₁₄H₁₇O₃N. Ber. C 68.02, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 68.15, » 6.98, » 5.84.

Das Baryumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.3254 g Sbst.: 0.0189 g H₂O (105°).

(C₁₄H₁₆O₃N)₂Ba + 2H₂O. Ber. H₂O 5.41. Gef. H₂O 5.80.

Methylester: Theilweise erstarrendes, hellgelbes Oel.

0.2158 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₅H₁₉O₃N. Ber. N 5.36. Gef. N 5.45.

Thioamid: Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 220°.

0.2544 g Sbst.: 0.5962 g CO₂, 0.1518 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₄H₁₈ON₂S. Ber. C 64.13, H 6.89, N 10.69.
Gef. » 63.92, » 7.26, » 10.41.

Amidoxim. Die zur Darstellung dienende Hydroxylaminlösung wurde aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat bereitet. Zur Isolirung des Amidoxims wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge extrahirt und die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 110°. Entwickelt beim Kochen mit verdünntem Ammoniak Isonitrilgeruch giebt in verdünnt alkalischer Lösung mit Fehling'scher Lösung den für Amidoxime charakteristischen grün-grauen Niederschlag. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

IX. Condensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und vic. o-Xylidin
(NH₂:CH₃:CH₃ = 3 : 1 : 2, Sdp. 219°).

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäurenitril.

Nicht krystallisirendes Oel.

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid.

Lange Tafeln (aus Alkohol) Schmp. 203°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Wasser.

0.2406 g Sbst.: 23.7 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₄H₁₈O₂N₂. Ber. N 11.38. Gef. N 11.53.

1-o-Xylyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure.

Dicke, sternförmig vereinigte Nadeln (aus Wasser). Schmp. 186°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Benzol.

0.1545 g Sbst.: 0.386 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.212 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₄H₁₇O₃N. Ber. C 68.92, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 68.13, » 7.02, » 5.77.

Das Baryumsalz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Methylester: Nicht vollständig erstarrendes Oel.

0.2704 g Sbst.: 13 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{15}H_{19}O_3N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.53.

Thioamid. Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 217°¹⁾.

0.1076 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2S$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.84.

Amidoxim. Wurde in derselben Weise gewonnen, wie die isomere, vom 4.1.2-Xylidiu abgeleitete Verbindung. Schmp. 122°. Die Ausbeute aus 4 g Nitril betrug nur 3.5 cg. Die Verbindung giebt die Amidoximreactionen. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

216. E. Wedekind: Ueber die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. März 1905.)

Eine vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Binet du Jassoneix²⁾: »Ueber die Reduction der Manganoxyde durch amorphes Bor und die Darstellung eines neuen Manganborides« veranlasst mich schon jetzt, über eine Reihe von Versuchen zu berichten, die sich z. Th. in ähnlicher Richtung bewegen, aber noch nicht ganz abgeschlossen sind.

In Gemeinschaft mit Hrn. K. Fetzer bemühe ich mich seit einiger Zeit, das aluminothermische Verfahren, bezw. die dabei erzeugten Temperaturen für synthetische Zwecke³⁾, besonders für die Gewinnung von Verbindungen der Metalloide mit den Metallen, nutzbar und dadurch den elektrischen Ofen — wenigstens in einigen Fällen — entbehrlich zu machen; mit beiden Hilfsmitteln erreicht man ja die erforderlichen hohen Temperaturen von 2000—3000°. Besonders aussichtsvoll erschien uns die Einwirkung des aus dem sog. »Mangan-Thermit« nascirenden Manganmetalles auf Kohlenstoff, Silicium und Bor. Einen

¹⁾ Die Schmelzpunkte sämtlicher Thioamide werden schon durch sehr geringe Verunreinigungen auffallend stark beeinflusst.

²⁾ Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 139, 1209—1211; Chem. Centralbl. 1905, I, 335.

³⁾ Gelegentliche Versuche nach dieser Richtung liegen schon vor; Moissan und Holt konnten z. B. das Vanadinsilicid VSi_2 aus V_2O_3 sowohl im elektrischen Ofen als auch nach dem Goldschmidt-Verfahren (aus V_2O_3 , Si und Mg) darstellen (vergl. Compt. rend. 135, 78).