

0.2932 g Sbst.: 29.8 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{13}H_{11}N_2Cl$ . Ber. N 12.18. Gef. N 12.12.

Zur Gewinnung des freien  $\mu$ -Phenyl-benzimidazols wird das salzsaure Salz in Alkohol gelöst und in viel schwache Ammoniakflüssigkeit gegossen. Die abgeschiedene, flockige Masse wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe, gelbbraune Krystalle, die bei 287—288° schmelzen (nach Angaben in der Literatur bei 280° und bei 291°). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Ebenso gut kann man die Base auf folgende Weise erhalten: 3 g Benzyliden-*o*-Aminophenylhydrazin werden mit 10 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die erhaltene rotbraune Lösung wird in Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 287—288°.

0.2470 g Sbst.: 30.6 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$ . Ber. N 14.46. Gef. 14.59.

Ebenso, wie man aus dem Benzyliden-*o*-Nitrophenylhydrazin das Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin darstellen kann, lassen sich aus der *m*- und aus der *p*-Verbindung die entsprechenden Amidohydrazine gewinnen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 127. Bruno Emmert: Über die Bildung von 1-Phenyl-5-methyl-pyrrolidon bei gleichzeitiger elektrolytischer Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1907.)

Bei Einhaltung geeigneter Bedingungen läßt sich bekanntlich das Nitrobenzol sowohl durch chemische<sup>1)</sup> wie durch elektrolytische<sup>2)</sup> Reduktion in Azobenzol und Hydrazobenzol überführen, wobei also zwei gleichartige Moleküle zu einem größeren zusammentreten, und zwar binden sich die Moleküle mit denjenigen Atomen (Stickstoffatomen), welche vorher den Sauerstoff trugen.

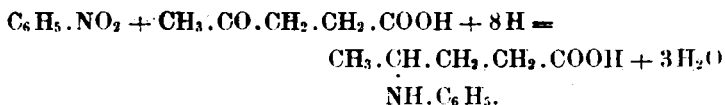
Es war zu erwarten, daß ein ähnliches Zusammentreten auch bei gleichzeitiger Reduktion verschiedenartiger Moleküle stattfinden könne.

Als Beispiel wählte ich die gleichzeitige elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol und Lävulinsäure. Da die Carboxylgruppe wenigstens

<sup>1)</sup> Alexejew, Ztschr. für Chem. 1867, 33; 1868, 497.

<sup>2)</sup> Elbs und Kopp, Ztschr. für Elektrochem. 5, 109 [1898—1899].

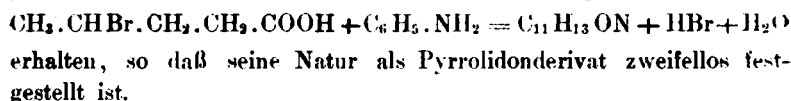
im allgemeinen bei der elektrolytischen Reduktion nicht angegriffen wird, so mußte sich nach meinen Erwartungen ein Teil des Prozesses nach folgender Gleichung abspielen:



Daneben werden natürlich auch in reichlicher Menge die einfachen Reduktionsprodukte des Nitrobenzols und der Lävulinsäure entstehen.

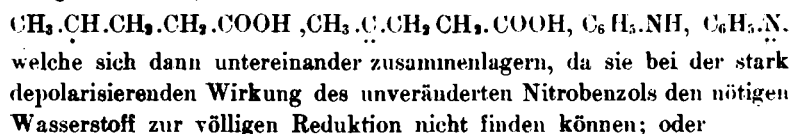
Tatsächlich konnte ich aus dem Reduktionsprodukt, neben Anilin und Valeriansäure, in relativ guter Ausbeute (40 % der angewendeten Lävulinsäure) das innere Anhydrid der  $\gamma$ -Anilido-valeriansäure (Phenyl-methyl-pyrrolidon) isolieren.

Denselben Körper habe ich durch Erhitzen eines Gemisches von  $\gamma$ -Bromvaleriansäure und Anilin nach der Gleichung:



Für den Entstehungsmechanismus bei der Elektrolyse scheinen mir zwei Möglichkeiten in Frage zu kommen:

1. Es bilden sich während der Reduktion vorübergehend ungesättigte Radikale, also z. B.:



2. bei dem einen der beiden Körper entstehen als Zwischenstadien Hydroxyl- oder andere Gruppen, welche mit Wasserstoffadditionsprodukten des andern Körpers unter Wasseraustritt reagieren.

Ich hoffe, durch weitere Versuche diese Frage entscheiden zu können. Bis jetzt habe ich festgestellt, daß unter Versuchsbedingungen, welche denen meiner Reduktionsversuche nachgeahmt sind, ohne Stromdurchgang aus einem Gemisch von Nitrobenzol, Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin und Anilin mit Lävulinsäure, Valerolacton oder Valeriansäure keine nachweisbaren Mengen von Phenylmethylpyrrolidon entstehen.

### Experimentelles.

Elektrolytische Darstellung des Phenyl-methyl-pyrrolidons.

Die Reduktion wurde an Quecksilberelektroden in dem von Tafel<sup>1)</sup> benutzten Apparat ausgeführt. Die Oberfläche der Queck-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3629 [1906].

silberkathode betrug 100 qcm. Der Boden der Tonzelle befand sich 2 cm über dem Quecksilberniveau. Auf die Quecksilberkathode wurde ein Gemisch von 100 ccm Nitrobenzol, 25 g Lävulinsäure, 56 ccm 96-prozentigem Alkohol und 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgegossen. Dann wurde unter Schütteln 60-prozentige Schwefelsäure zugefügt, bis das Nitrobenzol eben in der Flüssigkeit schwebte und damit der Stromdurchgang begann. Es waren hierzu etwa 90 ccm nötig. Die kathodische Stromdichte wechselte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 4 und 18 Ampère pro qdm. Doch wurde bei fast sämtlichen Versuchen eine Strommenge von 90 Ampèrestunden durchgeschickt; somit wurde 5 bis 22½ Stunden elektrolysiert. Die Temperatur betrug bei Wasserkühlung je nach der angewandten Stromkonzentration 16—33°. Das Reduktionsprodukt wurde zur Entfernung von Valeriansäure und Nitrobenzol ausgeäthert. Dann wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich auf der Oberfläche ein braunschwarzes Öl abschied, welches neben Anilin Phenylmethylpyrrolidon zu enthalten scheint. Die mit Wasser auf 1½ L verdünnte Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des Anilins rasch auf etwa ½ L eingedampft, wobei sie deutlich sauer wurde. Dann wurde im Extraktionsapparat sorgfältig ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren ein braunschwarzes Öl, welches zur Reinigung im Wasserstoffstrom destilliert wurde, wobei ein kleiner Vorlauf getrennt aufgefangen wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 310° und 319° über und bestand aus fast reinem Phenylmethylpyrrolidon. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug, unabhängig von der angewandten Stromkonzentration, ungefähr 10 g oder, auf Lävulinsäure berechnet, 26.5 % der theoretisch möglichen Menge. Zur völligen Reinigung wurde nochmals im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrte nach starkem Unterkühlen krystallinisch.

0.3966 g Sbst.: 1.0940 g CO<sub>2</sub>, 0.2659 g H<sub>2</sub>O. — 0.2274 g Sbst.: 0.6275 g CO<sub>2</sub>, 0.1532 g H<sub>2</sub>O. — 0.2754 g Sbst.: 18.5 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. » 75.21, 75.26, » 7.45, 7.48, » 7.78.

#### Darstellung des Phenyl-methyl-pyrrolidons aus $\gamma$ -Bromvaleriansäure.

Die verwendete  $\gamma$ -Bromvaleriansäure wurde analog dargestellt, wie Louis Henry<sup>1)</sup> die  $\gamma$ -Brombuttersäure aus Butyrolacton gewonnen hat, nämlich durch Behandeln von Valerolacton mit Bromwasserstoffsäure. Ich erhielt aus 30 g Valerolacton 42 g Bromprodukt. Durch eine Brombestimmung und durch die von Fränkel<sup>2)</sup> angegebene

<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, Ref. 165 [1886].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **255**, 30.

Rückverwandlung in Valerolacton wurde die Natur desselben als  $\gamma$ -Bromvaleriansäure sichergestellt. Fränkel, sowie auch Messerschmidt<sup>1)</sup> haben die Säure auf anderen Wegen gewonnen.

15 g  $\gamma$ -Bromvaleriansäure wurden mit der gleichen Menge Anilin langsam auf 210° erhitzt, wobei sich von 130° feste Substanz abschied. Das erkaltete und nun völlig erstarrte Reaktionsprodukt wurde in 20-prozentigem Ammoniak aufgenommen, wobei es sich in ein gelbes Öl verwandelte. Zur Vertreibung des Anilins wurde zweimal mit Ammoniak und einmal mit Wasser auf ein Drittel eingedampft; dann wurde das Öl ausgeäthert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers konnte die gelbliche Flüssigkeit durch Einimpfen mit dem elektrolytisch gewonnenen Produkt sofort zum Erstarren gebracht werden. Zur völligen Reinigung wurde im Wasserstoffstrom und dann im Vakuum destilliert. Ausbeute 11 g.

0.1861 g Sbst.: 0.5150 g CO<sub>2</sub>, 0.1255 g H<sub>2</sub>O. — 0.1764 g Sbst.: 12.0 ccm N (11°, 754 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.  
Gef. » 75.48, » 7.49, » 8.04.

#### Phenyl-methyl-pyrrolidon.

Die auf elektrolytischem und chemischem Wege gewonnenen Produkte stimmen in allen Eigenschaften und Reaktionen miteinander überein. Das reine Phenylmethylpyrrolidon schmilzt bei 52—54° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche große Neigung zur Unterkühlung zeigt, so daß zum Hervorrufen der Krystallisation Einimpfen fertiger Krystalle oder Abkühlen mit fester Kohlensäure nötig ist. Siedepunkt unter 752 mm Druck 320.5° (korr.), unter 15 mm 178.5°. Es ist leicht löslich in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. In Wasser löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa in 40 Teilen. Diese Lösung reagiert deutlich sauer, trotzdem ist das Phenylmethylpyrrolidon sehr schwer löslich in Alkalien. Leicht löst es sich in verdünnten Säuren. Gegen Platinchlorid, Mercuronitrat, Silbernitrat, Quecksilberkaliumjodid, Pikrinsäure, Wismutkaliumjodid, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure zeigt die gesättigte Lösung dasselbe Verhalten, wie es Tafel<sup>2)</sup> beim Pyrrolidon feststellen konnte.

Versuche, das Phenylmethylpyrrolidon zur  $\gamma$ -Anilidovaleriansäure aufzuspalten, führten zu keinem abschließenden Ergebnis. Das Phenylmethylpyrrolidon geht bei längerem Erhitzen mit Barytlaug auf 130—150° in Lösung. Wird die von Baryt befreite Lösung im Vakuum abgedampft, so scheiden sich während des Abdampfens Öltröpfchen aus. Zuletzt hinterbleibt ein Sirup, welcher nicht zur Krystallisation

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 94.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2228 [1900].

zu bringen war, und der vielleicht schon wieder zum Teil aus dem Anhydrid bestand. Durch Erhitzen ging er völlig in dasselbe über.

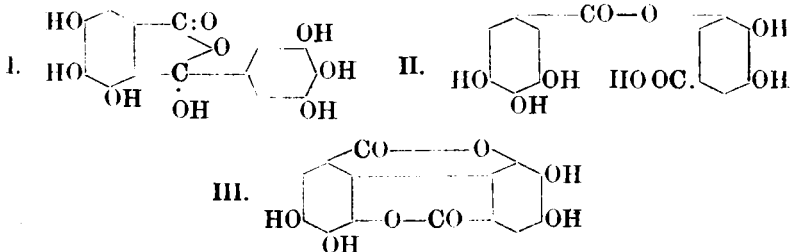
Ich gedenke, diese Arbeit noch nach den verschiedensten Richtungen hin fortzusetzen.

Hrn. Prof. Tafel möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für zahlreiche Anregungen aussprechen.

## 128. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins. II <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 22. Februar 1907.)

Dekker <sup>2)</sup> hat vor kurzem für das Tannin verschiedene Formeln vorgeschlagen und seine Phthalsäureanhydridformel (I) der alten Digallussäureformel (II) zur Seite gestellt, es soll nämlich diese mit dem, was man von dem Tannin kennt, in gutem Einklang stehen.



Schon an anderer Stelle habe ich <sup>3)</sup> darauf hingewiesen, dass die Dekkersche Formel für das Tannin mehr oder weniger tinktorales Vermögen beansprucht, was nicht der Fall ist.

Wie ich nun des weiteren finde, bildet das Tannin zwei charakteristische Acetylverbindungen, von denen nur eine bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat Ellagsäure (III) gibt. Wäre es daher noch nicht verfrüht, die Digallussäureformel, die mit Ausnahme der Konstanz des Drehungsvermögens und der Dekkerschen Beobachtung der Anwesenheit von 6 acetylierbaren Hydroxylen das Verhalten des Tannins aufs beste erklärt, zu verwerfen?

20 g Tannin wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit Kochsalz ausgesalzen. Diese Reinigungsmethode wurde zweimal wiederholt und das trockne Produkt nach längerem Trocknen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, das Acetylprodukt mit Wasser ausgefällt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3641 [1905].

<sup>2)</sup> *ibid.* **39**, 2497, 3784 [1906].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **1906**, N. 89, Vol. II.