

(Angegeben von Tafel¹⁾ 89—91° bei 755 mm.) $d_{20} = 0.7424$.

0.1174 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.1618 g H₂O.

C₅H₁₃N. Ber. C 68.83, H 15.11.

Gef. » 68.58, » 15.31.

Das Goldsalz scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung auf Zusatz von Goldchlorid in schönen Blättchen aus, die bei 82—83° lufttrocken schmelzen. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wie auch Nicolai Kursanoff²⁾ gefunden hat.

0.2699 g Sbst.: 0.1219 g Au.

C₅H₁₃NHCl.AuCl₃ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. Au 45.23. Gef. Au 45.16.

Das Platinsalz bildet aus konzentrierter Lösung schöne, glänzende Blättchen, die nicht schmelzen, sondern sich beim Erhitzen allmählich zersetzen. Beginn der Zersetzung ca. 215°.

0.2627 g Sbst.: 0.0877 g Pt.

Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.39.

Das neutrale Oxalat bildet aus verdünntem Alkohol prachtvolle, glänzende Blättchen, die bei 226° schmelzen, nach Tafel bei 230°.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base in feinen, farblosen Blättchen aus, die selbst bei 260° noch nicht schmelzen.

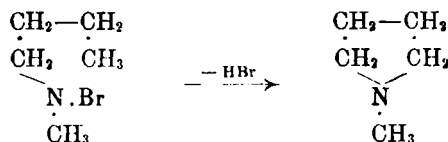
322. Karl Löffler: Über eine neue Bildungsweise N-alkylierter Pyrrolidine.

[2. Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In unserer ersten Mitteilung³⁾ haben wir gezeigt, daß das *N*-Methyl-*n*-butylamin durch Bromierung am Stickstoff und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure in *N*-Methyl-pyrrolidin übergeht:



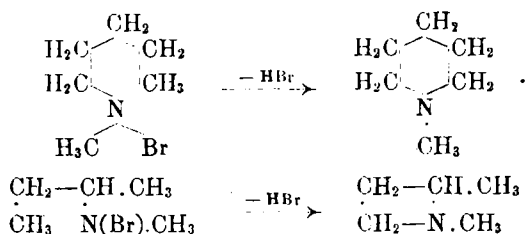
Genau in gleicher Weise haben wir nun das *N*-Methyl-4-amino-*n*-heptan in *N*-Methyl- α -propyl-pyrrolidin übergeführt.

¹⁾ J. Tafel, diese Berichte 19, 1927 [1886].

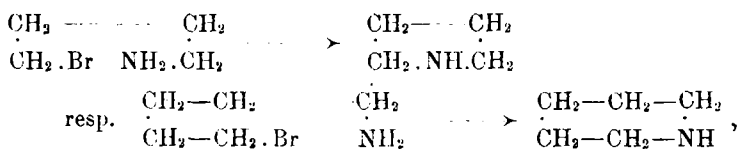
²⁾ Nicolai Kursanoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 30, 269—272; Chem. Zentralbl. 1898, II 473.

³⁾ Diese Berichte 42, 3427 [1909].

Ebenso haben wir das *N*-Methyl- α -methyl-, das *N*-Methyl- α -äthyl- und das *N*-Methyl- β -methyl-pyrrolidin gewinnen können, so daß man diese Reaktion wohl als eine allgemeine ansehen muß. Demgemäß tritt hier eine leichte Ringschließung zum Fünfring ein. Es erschien uns nun interessant, diese Reaktion auch auf Amine zu übertragen, bei denen man eventuell zu 6-gliedrigen Ringgebilden, also Piperidin-Derivaten, gelangen konnte, und ferner die Bildung 4-gliedriger cyclischer Imine zu versuchen, um so einen Beitrag zu der von v. Baeyer begründeten Spannungstheorie zu liefern. Zur ersten Reaktion diente uns das *N*-Methyl-*n*-amylamin, zur letzten das *N*-Methyl-2-aminobutan. Eventuelle Bildung der entsprechenden cyclischen Verbindungen war nach folgendem Schema zu erwarten:



Es zeigte sich nun, daß unter den gleichen Bedingungen, welche zur Bildung von Pyrrolidin führten, die 6- und 4-gliedrigen cyclischen Imine nicht gebildet werden. Dies ist um so auffälliger, als sonst die 6-gliedrigen und 5-gliedrigen Ringgebilde in der Regel nach gleichen Reaktionen entstehen, wie z. B. nach der Gabrielschen Pyrrolidin-, resp. Piperidin-Synthese:



nach der sowohl das Pyrrolidin als auch Piperidin, ja sogar das 4-gliedrige Trimethylenimin gebildet werden. Um dieses verschiedene Verhalten theoretisch zu erklären, kann man daher wohl annehmen, daß in dem am *N*-bromierten Methyl-*n*-butylamin das Bromatom in unmittelbarer Nähe eines der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe sich befindet, oder daß zum mindesten die 5-gliedrige Kette periodisch in eine solche Lage schwingt, daß eine derartige, für den Ringschluß günstige Stellung des Bromatoms am Stickstoff und der Wasserstoffatome der Methylgruppe erreicht wird.

Wenn nun bei dem *N*-Methyl-2-amino-Butan resp. dem Methyl-*n*-amylamin die Bildung des viergliedrigen resp. sechsgliedrigen cy-

clischen Imins nicht eintritt, so wird man den Grund in einer weiteren räumlichen Entfernung der reagierenden Atome suchen müssen, die sich in diesen Fällen also nicht mehr in ihrem chemischen Wirkungsbereiche befinden. Bedenkt man aber, daß sich nach der Gabrielschen Methode das Piperidin wie auch das Trimethylenimin bilden, so dürfte dies auf dem verschiedenen Charakter dieser Reaktionen beruhen. Bei der letzten Reaktion befindet sich der Stickstoff im dreiwertigen oder besser gesagt im ungesättigten Zustande, und das im Molekül vorhandene Halogen bezeigt daher seine chemische Affinitätswirkung zu dem Stickstoff und sucht diesen intramolekular abzusättigen; daher wird in diesem Falle die durch die größere Entfernung der reagierenden Atome erschwerte Reaktion doch noch stattfinden, da die chemische Attraktion ihrerseits den Vorgang herbeizuführen sucht, also den Widerstand überwindet. Bei der anderen Reaktion ist der Stickstoff abgesättigt, trägt aber nunmehr zwei negative Reste, nämlich Brom und Schwefelsäure. So gern nun der Stickstoff eine negative Ladung aufnimmt, so ungern übernimmt er deren zwei. So spaltet z. B. das *N*-chlorierte Chlorpiperidin¹⁾ in salzsaure Lösung gasförmiges Chlor ab und geht in salzsaures Piperidin über.

Auch im vorliegenden Falle wird ein negativer Rest abgespalten, und zwar das schwächere und beweglichere Bromatom; befindet sich nun ein Wasserstoffatom der Methylgruppe in unmittelbarer Nähe, so tritt es mit diesem als Bromwasserstoff aus, während die Kohlenstoffkette mit ihrer freien Valenz unter Ringschließung an den Stickstoff geht. Ist dagegen die räumliche Entfernung zu groß, so vereinigt es sich mit einem zweiten Bromatom eines anderen Moleküls und entweicht als Brom unter teilweiser Rückbildung des ursprünglichen Ausgangskörpers, während ein anderer Teil zersetzt wird. In diesem Falle ist der Stickstoff durch die Schwefelsäure immer abgesättigt, und das aus dem Molekül getriebene Bromatom besitzt nicht soviel Affinität zu dem Wasserstoffatom einer räumlich entfernten Methylgruppe — resp. das Kohlenstoffatom zu dem Stickstoff —, um den zur Ringbildung notwendigen Widerstand zu überwinden. Demnach sehen wir, daß auch hier die Spannungstheorie aufs beste bestätigt wird, und zwar um so mehr, als die viergliedrigen und sechsgliedrigen Ringe nach der gleichen Reaktion nicht gebildet werden. Diese Reaktion, verglichen mit der Gabrielschen, beweist aber andererseits, welche erhebliche Rolle die chemischen Faktoren, also Affinitätswirkungen usw., bei der Ringbildung spielen.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte **21**, 1924 [1888].

Experimentelles.

I. Synthese des *N*-Methyl- α -propyl-pyrrolidin

(bearbeitet von Curt Freytag.)

a) Darstellung des N-Methyl-4-amino-n-heptan aus Dipropylketon und Methylamin.

200 g Methylamin (33-proz. Lösung in absolutem Alkohol) wurden mit 100 g Dipropylketon gemischt. Nach einigen Stunden wurden je 30 g des Reaktionsgemisches mit etwa 150 g absolutem Alkohol verdünnt und nach Ladenburg reduziert durch Aufgießen auf metallisches Natrium im Rundkolben am Rückflußkühler. Nach Lösung des Natriums wurde das entstandene Alkoholat durch Wasser zerstört und die Base mit dem Alkohol auf dem lebhaft siedenden Wasserbade vollständig abdestilliert. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Hierauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Eingießen in eine Natriumnitritlösung in das Nitrosamin übergeführt; diese wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die salzsaure Base übergeführt. Letztere wurde zum Sirup eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um noch vorhandenes Keton resp. Alkohol zu entfernen. Hierauf wurde die salzsaure Base nochmals eingedampft, mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdämpfen überdestilliert. Im Destillat wurde die Base mit Kali abgeschieden, in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Kali scharf getrocknet und nachher destilliert. Sdp. 148° sehr scharf. Spez. Gewicht $d_{15}^{20} = 0.770$.

0.1295 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.1706 g H₂O.C₇H₁₅N. Ber. C 74.42, H 14.73.

Gef. > 74.59, > 14.63.

Das Goldsalz bildet sich beim Zufügen von Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in Form von eigelben Flocken. In Wasser von 50° gelöst, fällt es beim langsamen Erkalten in schönen, gelben Nadeln aus, die bei 99° scharf schmelzen.

0.2672 g Sbst.: 0.1124 g Au.

[(C₂H₇)₂CH.NH.CH₃]HCl, AuCl₃. Ber. Au 42.03. Gef. Au 42.00.

0.3159 g Sbst.: 0.1227 g Au.

Ber. Au 42.03. Gef. Au 42.01.

Das salzsaure Salz gibt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Platinsalzes, welches, aus Wasser umkrystallisiert, orangefarbene Blättchen liefert, die bei 193—195° schmelzen.

0.2324 g Sbst.: 0.0671 g Pt.

[(C₂H₇)₂CH.NH.CH₃,HCl]₂PtCl₄. Ber. Pt 28.90. Gef. Pt 29.17.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und wurde nicht näher untersucht.

Das Pikrat scheidet sich aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln aus, die bei 96° sehr scharf schmelzen.

b) *Überführung*

des sekundärenamins in das tertiäre N-Methyl- α -propyl-pyrrolidin.

Je 5 g Base wurden in einem Schütteltrichter mit einer kalten Natriumhypobromitlösung mehrere Minuten lang gut durchgeschüttelt. Zur Herstellung der Natriumhypobromitlösung werden 10 g Ätznatron in 200 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit 20 g Brom versetzt. Die am Stickstoff bromierte Base scheidet sich bald als schweres, hellgelbes Öl ab. Dieses wurde in konzentrierte Schwefelsäure getropft. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 125°, wodurch Bromwasserstoffsäure abgespalten wird und Ringschluß erfolgt, wurde die kalte schwefelsaure Lösung in einen Rundkolben auf Eis gegossen und unter guter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht. Die mit Wasserdämpfen überdestillierte Base wurde mit Kali abgeschieden, mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung das Pikrat gefällt. Dieses zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 124°. Das Pikrat wurde mit verdünnter Salzsäure (1:1) zerrieben, die Pikrinsäure abgesaugt und geringe, noch gelöste Mengen mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde eingedampft, in Wasser aufgenommen, die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen destilliert. Aus dem farblosen Destillat wurde die mit Kali abgeschiedene Base abgehoben und in einem geschlossenen Rohr mit Kali scharf getrocknet. Sdp. 146—147°, 761 mm, sehr konstant. Spez. Gew. $d_{15} = 0.815$.

0.1023 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.1251 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.6, H 13.4.

Gef. » 75.76, » 13.6.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Diese schmelzen, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bei 124°. Das Platinsalz fällt in gelben Flocken aus, die sich beim Erhitzen lösen; beim langsamen Erkalten scheiden sich orangefarbene Blättchen aus, die den Schmp. 145—146° zeigen.

0.135 g Sbst.: 0.039 g Pt.

(C₈H₁₇N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.16. Gef. Pt 28.9.

Das Goldsalz fällt in eigelben Flocken aus, die sich beim Erhitzen lösen und beim Erkalten Blättchen bilden, die bei 76° schmelzen.

0.1604 g Sbst.: 0.0675 g Au.

C₈H₁₇N, HCl, AuCl₃. Ber. Au 42.2. Gef. Au 42.1.

Das Jodäthylat. Die trockne ätherische Lösung der Base wurde mit Jodäthyl versetzt und nach längerem Stehen der Äther verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber mehrere Stunden erhitzt und so in das Chloräthylat übergeführt, aus dem dann das Platin- und Goldsalz dargestellt wurden.

Das Platinsalz bildet orangefarbene Blättchen, die bei 226—227° schmelzen.

0.0545 g Sbst.: 0.0146 g Pt.

(C₃H₇.C₅H₁₀N, C₂H₅Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.08. Gef. Pt 26.8.

Das Goldsalz bildet gelbe Blättchen und ist sehr leicht zersetzlich.

II. Versuch zur Darstellung des *N*-Methyl-piperidins aus Methyl-*n*-amylamin.

20 g *n*-Amylamin in absoluter alkoholischer Lösung werden mit 50 g Jodmethyl versetzt und im geschlossenen Rohr 40 Stunden in der Wasserbombe erhitzt. Das gebildete Methyl-*n*-amylamin wurde mit dem Alkohol abdestilliert und die noch zurückgebliebene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Beide Destillate wurden salzsauer gemacht, zur Trockne eingedampft, die Rückstände in Wasser gelöst und die mit Natronlauge abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und mit Natriumnitritlösung die sekundäre Base durch Überführung in das Nitrosamin von den anderen, nebenher entstandenen Basen getrennt. Das Nitrosamin schied sich als unlösliches gelbes Öl ab. Der ätherische Auszug wurde mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers das Nitrosamin destilliert. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wurde es wieder in das salzsaure Salz der sekundären Base zurückverwandelt, aus dem die freie Base mit Natronlauge abgeschieden wurde. Diese wurde mit Kali im geschlossenen Rohr bei 100° scharf getrocknet. Sdp. 116—118° $d_4^{15} = 0.738$. Das Pikrat bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln, die bei 119—120° schmelzen.

Das salzsaure Salz bildet einen aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag beim Zusatz von absolut-alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base. Diese im Vakuum getrocknet schmelzen bei 181—182°.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes als flockiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren bildet es schöne gelbe Nadeln, die bei 171—173° schmelzen.

0.1291 g Sbst.: 0.0408 g Pt.

PtCl₄. (C₆H₁₅NHCl)₂. Ber. Pt 31.8. Gef. Pt 31.6.

Das Goldsalz fällt als gelbes Öl aus.

*Versuch zur Umwandlung des Methyl-*n*-amyl-amins in N-Methyl-piperidin.*

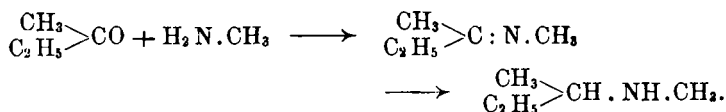
Der Versuch, diese sekundäre Base in gleicher Weise, wie früher bei der Bildung der Pyrrolidine beschrieben wurde, durch Anlagerung von Brom mittels Natriumhypobromitlösung und darauf folgende Abspaltung von Brom-

wasserstoff mittels konzentrierter Schwefelsäure in ein *N*-Methyl-piperidin überzuführen, gelang nicht. Wohl bildete sich beim Zusatz der Hyppobromitlösung ein am Stickstoff bromiertes Methyl-*n*-amyl-amin; doch lieferte dieses beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure keine cyclische Base, wie dies beim Methyl-*n*-butylamin der Fall war. Es wurde ebenso wie bei der Synthese des Pyrrolidins mit Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade und dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 135° erhitzt. Hierauf mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdämpfen abdestilliert, im Destillat mit Kali abgeschieden und mit Äther extrahiert. Sie gab mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das bei 115° schmolz und sich als das Pikrat der Ausgangsbasis erwies. Eine tertiäre Base war nicht entstanden, also der Versuch, *N*-Methyl-piperidin nach dieser Methode zu bilden, gescheitert. Auch die eventl. mögliche Bildung des *N*-Methyl- α -methyl-pyrrolidins war nicht eingetreten, da keine tertiäre Base vorlag.

III. Versuch zur Darstellung des *N*-Methyl-2-methyl-trimethylenimins aus *N*-Methyl-2-amino-butan.

a) *N*-Methyl-2-amino-*n*-butan.

50 g Methyläthylketon und 60 g Methylamin (33-prozentige Lösung in absolutem Alkohol) werden mit einander gemischt und das Gemisch mit Natrium und Alkohol reduziert. Dabei entsteht folgende Base:



Zur Reinigung wird die Base in das Nitrosamin übergeführt; durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure erhält man hieraus wieder das salzsaure Salz. Dieses wurde zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die Base mit Alkali abgeschieden und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Im Destillat mit Kali abgeschieden und im geschlossenen Rohr über festem Kali scharf getrocknet. Über Calcium destilliert, siedet sie sehr scharf bei $78-79^\circ$; spez.-Gew. bei $15^\circ = 0.740$.

0.1104 g Sbst.: 0.2787 g CO_2 , 0.151 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 68.97, H 15.00.
Gef. » 68.85, » 15.2.

Das Goldsalz bildet beim Verdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum lange eigelbe Nadeln, die glatt bei 58° schmelzen.

0.1418 g Sbst.: 0.065 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$, HCl, AuCl_3 . Ber. Au 46.18. Gef. Au 45.84.

Das Platinsalz scheidet sich aus konzentrierter wäßriger Lösung im Vakuum in dunkelorange farbenen, sehr gut ausgebildeten Krystallen ab, die bei 151° schmelzen.

0.1880 g Subst.: 0.0627 g Pt.

$(C_5H_{12}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.38. Gef. Pt 33.35.

Das Pikrat bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 78°.

b) Versuch zur Umwandlung dieser sekundären Base in das cyclische
N-Methyl-2-methyl-trimethylenimin.

Je 5 g Base wurde in eine kalte Natriumhypobromitlösung gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Die bromierte Base setzte sich bald als schweres, gelbes Öl ab. Letzteres wurde in konzentrierte Schwefelsäure getropft und diese durch 3 Stunden auf dem Wasserbade und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 120° erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde nun in einem Rundkolben auf Eis gegossen und unter guter Kühlung stark alkalisch gemacht. Die abgeschiedene Base wurde dann mit Wasserdämpfen überdestilliert, im Destillat mit Kali abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Ein Teil dieser Lösung wurde in das Pikrat übergeführt, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmp. 78°, d. h. also den Schmelzpunkt des Pikrats der sekundären Base, hatte. Auch ein Gemisch beider Pikrate zeigte denselben Schmelzpunkt. Den Hauptteil der Base habe ich mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt, um so die sekundäre Base in Benzoylverbindung überzuführen. Die Benzoylverbindung und die eventuell vorhandene tertiäre Base wurden hierauf mit Äther extrahiert.

Als ich die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchschüttelte, um die eventuell vorhandene tertiäre Base in das salzsaure Salz überzuführen, zeigte es sich, daß die salzsaure Lösung keine Spur einer Base aufgenommen hatte, daß also keine tertiäre Base vorlag. Demnach ist auch der Ringschluß nicht erfolgt, was im voraus wahrscheinlich war, da ja das cyclische Trimethylenimin schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren seinen Ring aufspaltet, so daß auch beim Erwärmen des *N*-bromierten *N*-Methyl-2-amino-*n*-butans mit konzentrierter Schwefelsäure kein Ring entstehen dürfte.

IV. *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin.

(Bearbeitet von Marian Lukowsky.)

Bereits in unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir erwähnt, daß es uns gelungen ist, aus dem Isoamyl-methyl-amin durch Bromierung am Stickstoff und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure das *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin zu gewinnen.

Das zu unserer Untersuchung notwendige Methyl-isoamyl-amin wurde bereits von R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel²⁾ dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Methylamin in 33-pro-

¹⁾ Carl Löffler und Curt Freytag, diese Berichte **42**, 3428 [1909].

²⁾ Diese Berichte **29**, 2110 [1896].

zentiger, alkoholischer Lösung auf Isovaleraldehyd und nachfolgende Reduktion des so entstandenen Kondensationsproduktes.

Wir stellten es nach derselben Methode dar, modifizierten diese aber in einigen geringfügigen Punkten.

100 g Isovaleraldehyd (Kahlbaum) wurden mit der 1 Molekül entsprechenden Menge von Methylamin in 33-proz. absolut-alkoholischer Lösung zusammengebracht und zwar unter guter Kühlung in kleinen Portionen. Es entsteht zunächst eine Trübung, die sich bald nach weiterer Zugabe der alkoholischen Methylaminlösung klärt. Nach 3—4-stündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser gegossen, wobei sich das Gemisch von unverändertem Aldehyd und Kondensationsprodukt oben absetzte. Nun wurde abgehoben und mit festem Kali getrocknet. Das Gemisch (106 g) wurde in Portionen von je 20 g der Reduktion nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol unterworfen. Nach dem Zusatz von Wasser wurde der Alkohol abdestilliert, wobei die Base mit überging. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abermals abdestilliert und der Rückstand dann zur Trockne verdampft. Aus dem salzsauren Salz wurde die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem farblosen Destillat mit viel Kali abgeschieden; nach dem Trocknen über Kali, zum Schluß über metallischem Natrium, sott sie bei 107—110°; b = 758.5 mm. Ausbeute 40%. Diese Base noch äußerst stechend nach Methylamin, das auch beim Kochen über Natrium nicht ganz weg ging. Daher wurde die Base zur Entfernung des ihr in geringer Menge anhaftenden Methylamins in das Nitrosamin übergeführt; dieses bildet ein gelbliches Öl, das bei 208—209° siedet und bei 15° die Dichte 0.917 hat.

Das Nitrosamin wurde nachher durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die sekundäre Base zurückverwandelt. Diese, aus dem salzsauren Salze mit Lauge abgeschieden, wieder über Kali und nachher über metallischem Natrium getrocknet, sott bei 108—110° (alles im Dampf, verkürztes Thermometer und b = 758.5); $d_4^{22} = 0.7428$; nach Stoermer und Freiherr von Lepel: Siedepunkt 108°; $d_4^{22} = 0.7390$.

Das salzsaure Salz bildet, aus Aceton krystallisiert, prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 181° glatt schmelzen und ihren Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändern. (Nach Stoermer und Freiherr von Lepel: Schmp. 177°).

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid 1:10 zur salzsauren Lösung der Base in flimmernden Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schöne, lange Nadeln bilden, die bei 208—209° unter Aufschäumen schmelzen. (Nach Stoermer und Freiherr von Lepel bei 196°).

Das Goldsalz, das nach Stoermer und Freiherr von Lepel ölig sein soll, fällt wohl anfangs ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch und scheidet dann weiter lange, glänzende Nadeln aus. Löst man es in mäßig warmem Wasser, impft einen Krystall ein und kühlt schnell ab, so erhält man kleine Nadelchen, die nach dem Trocknen bei 68—70° schmelzen.

Das Pikrat krystallisiert aus konzentrierter, alkoholischer Lösung in schwefelgelben, derben Krystallen, die in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmelzen sie glatt bei 112°.

0.1081 g Sbst.: 15.6 ccm N (13°, 759.2 mm).

$C_6H_{13}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 17.01. Gef. N 16.97.

Umwandlung der sekundären Base in das *N*-Methyl-3-methyl-pyrrolidin.

Je 5 g Methyl-isoamyl-amin wurden mit einer stark gekühlten Natriumhypobromitlösung, die 10 g Natrium und 20 g Brom in 200 ccm Wasser gelöst enthält, im Schütteltrichter eine Minute lang kräftig geschüttelt.

Das Bromderivat scheidet sich bald als schweres, gelbliches Öl am Boden ab. Die Ringschließung wurde auch hier genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie in den früheren Fällen. Die Reinigung der Base geschah durch das Pikrat, das sich ausgezeichnet zu diesem Zwecke eignet; es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prächtige Blättchen, die sich bald in ein körniges Pulver verwandeln; es zeigt somit, ebenso wie das Pikrat des *N*-Methylpyrrolidins, in auffallender Weise Dimorphismus. Die zunächst ausfallenden feinen Lamellen schmelzen bei 181—182°; diese verwandeln sich nach längerem Stehen in alkoholischer Lösung in derbe, gut ausgebildete Körner, die dann bei 110—115° schmelzen. Krystallisiert man diese um, so erhält man wieder die feinen Lamellen. Daß hier Dimorphismus vorliegt, wurde ferner dadurch bewiesen, daß aus beiden Pikraten die Basen gesondert abgeschieden wurden und diese in ihren Siedepunkten, spezifischen Gewichten, sowie in dem Aussehen und den Schmelzpunkten der Salze vollkommen übereinstimmten. Aus dem reinen Pikrat wurde die Base in üblicher Weise zurückgewonnen. Über Kali im zugeschmolzenen Röhrchen bei 80—90° mehrere Stunden getrocknet, siedet sie dann sehr konstant bei 96—97°. $d_4^{15} = 0.792$.

Die Base riecht piperidinartig; sie ist gegen kalte Kaliumpermanganatlösung beständig.

0.1529 g Sbst.: 0.4058 g CO_2 , 0.1800 g H_2O .

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.60, H 13.24.

Gef. » 72.38, » 13.08.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich.

Das Platinsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet sich erst beim Eindunsten im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure aus. Dabei fällt es manchmal zunächst ölig aus; impft man aber dann beim nochmaligen Umkrystallisieren, so erhält man es in schön ausgebildeten, körnigen, granatroten Krystallen, die schon bei 58—59° schmelzen.

0.2244 g Subst.: 0.0715 g Pt.

$(C_6H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 32.04. Gef. Pt 31.85.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid sofort in eigelben Flocken aus, die in heißem Wasser löslich sind und beim Erkalten in schönen, federförmig verwachsenen Nadelchen ausfallen; sie schmelzen nach dem Trocknen bei 137°.

0.1414 g Subst.: 0.0632 g Au.

$(C_6H_{13}N, HCl)AuCl_3$. Ber. Au 44.59. Gef. Au 44.64.

Das Quecksilbersalz erhält man beim Zusatz von viel Sublimatlösung in Form kleiner, schwerer Kryställchen; sie schmelzen bei 200—201°.

Das Jodäthylat scheidet sich auf Zusatz von Jodäthyl zur absolut trocknen, ätherischen Lösung der Base als weißes Pulver aus; es ist sehr hygroskopisch und wurde daher mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt.

Fügt man zu seiner konzentrierten, wäßrigen Lösung Platinchloridlösung 1:10, so erhält man sofort ein schön krystallisierendes Platinsalz; aus heißem Wasser läßt es sich ohne Zersetzung umkrystallisieren und schmilzt dann bei 243—244° unter Zersetzung und Aufschäumen.

0.2830 g Subst.: 0.0832 g Pt.

$(C_8H_{18}N.Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.39.

Das Goldsalz fällt als eigelber, äußerst schwer löslicher Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält meine feine, federförmig verwachsene Nadelchen, die bei 200—201° glatt schmelzen.

0.2554 g Subst.: 0.1078 g Au.

$(C_8H_{18}N.Cl)AuCl_3$. Ber. Au 42.21. Gef. Au 42.28.

V. *N*-Methyl-2-methyl-pyrrolidin.

(Bearbeitet von Waldemar Bobiloff.)

a) Darstellung des *N*-Methyl-2-amino-*n*-pentans.

Das Gemisch von 50 g Methylpropylketon und 100 g Methylamin in 33-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung blieb 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Zusammenbringen wurde eine Steigerung der Temperatur um 18° beobachtet. Nachher wurde das Produkt auf das doppelte Volumen mit absolutem Alkohol verdünnt und nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol in drei Portionen reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und die Base mit dem Alkohol auf einem kochenden Wasserbade abdestilliert.

Dieses Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und die salzsaure Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde dann mit Natriumnitritlösung in das Nitrosamin der sekundären Basen verwandelt, das sich als gelbes Öl abscheidet. Dieses wird nun mit Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz der Base zurückverwandelt. Die salzsaure Lösung wurde mit Alkali zerlegt und

die freie Base mit Wasserdampf überdestilliert. Sie wurde mit Kali scharf getrocknet und destilliert.

Sdp. 103—104° bei 754 mm. Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_{20} = 0.747$.

0.1192 g Subst.: 0.3121 g CO₂, 0.1613 g H₂O.

C₆H₁₅N. Ber. C 71.18, H 14.97.

Gef. » 71.41, » 15.14.

Das Platinsalz bildet gelbrote Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 137.5° schmelzen.

Das Goldsalz ist ölig. Das Pikrat fällt zuerst ölig aus und bildet dann, aus Wasser umkrystallisiert, breite Nadeln vom Schmp. 77—78°.

b) Verwandlung der sekundären Base in das N-Methyl- α -methyl-pyrrolidin.

Die Base wurde in drei Portionen von je 10 g mit einer 5-prozentigen Lösung von Natriumhypobromit unter Kühlung geschüttelt. (40 g Brom auf 20 g Natronlauge). Das Bromid scheidet sich als hellgelbes Öl am Boden ab; der Ringschluß wurde wieder in gleicher Weise durchgeführt wie früher, und die Reinigung der Base geschah auch hier durch das Pikrat. Aus diesem wurde die Base in üblicher Weise zurückgewonnen. Sie wurde mit Kali getrocknet und über metallischem Calcium destilliert.

Sdp. 96° bei 762 mm (Merling¹⁾ 96—97°, Ladenburg²⁾ 98—101°, Fenner und Tafel³⁾ 96—96.5°. Die Base ist wasserhell, leicht flüssig und zeigt das spezifische Gewicht $d_{15} = 0.798$ (Merling 0.799 bei 15°, Ladenburg 0.7968 bei 15°).

0.1330 g Subst.: 0.3541 g CO₂, 0.1587 g H₂O.

C₆H₁₃N. Ber. C 72.61, H 13.28.

Gef. » 72.61, » 13.34.

Das Platinsalz bildet nach längerem Stehen der wäßrigen Lösung im Vakuum schöne, verwachsene Nadeln; Schmp. 223° unter Zersetzung (Merling 225°, Ladenburg 222—225°).

0.2376 g Subst.: 0.0762 g Pt.

(C₆H₁₃N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 32.05. Gef. Pt 32.07

Das Goldsalz bildet aus heißem Wasser gelbrote Nadeln, die bei 205° sintern und bei 215° schmelzen. (Merling 215—217°.)

0.1988 g Subst.: 0.0890 g Au.

C₆H₁₃N, HCl, AuCl₃. Ber. Au 44.83. Gef. Au 44.76.

Das Pikrat bildet goldgelbe Blättchen, die in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und nach dem Umkrystallisieren bei 233½° schmelzen. Das Jodäthylat entsteht beim Zusammenbringen der Base mit Jodäthyl; durch Erwärmen mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde daraus das Chloräthylat

¹⁾ Ann. d. Chem. **264**, 319.

²⁾ Ann. d. Chem. **279**, 353.

³⁾ Diese Berichte **31**, 913 [1898].

und aus diesem das Platinsalz dargestellt, das in schönen Krystallen beim Eindampfen im Vakuum ausfällt. Schmp. 249° unter Zersetzung.

0.2387 g Sbst.: 0.0684 g Pt.

(C₈H₁₈N.Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 28.55. Gef. Pt 28.65.

VI. N-Methyl- α -äthyl-pyrrolidin.

a) N-Methyl- β -amino-hexan.

50 g Äthyl-propyl-*keton* wurden mit 100 g einer 33-proz. alkoholischen Lösung von Methylamin gemischt. Dabei tritt keine Erwärmung ein. Diese Mischung wurde in gleicher Weise, wie sie früher beschrieben wurde, der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Auch hier wurde die Reinigung der sekundären Base über das Nitrosamin vorgenommen. Sie bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark basische Flüssigkeit vom Sdp. 126—128° bei 754 mm; $d_{20} = 0.761$.

0.1414 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.1907 g H₂O.

C₇H₁₇N. Ber. C 73.04, H 14.93.

Gef. » 72.89, » 15.09.

Das Platinsalz fällt zuerst ölig aus und bildet nach längerem Stehen Tafeln. Es wurde aus Alkohol durch Fällen mit Äther gereinigt und so als fleischfarbiges Pulver vom Schmp. 162—163° erhalten. Das Goldsalz und das Pikrat sind ölig.

b) Umwandlung der sekundären Base in das N-Methyl- α -äthyl-pyrrolidin.

Die Gewinnung der Brombase, sowie die Ringschließung wurden hier in genau derselben Weise durchgeführt, wie in dem früher beschriebenen Fall. Die Reinigung der Base geschah auch hier durch das Pikrat. Aus diesem wurde die Base regeneriert; sie ist wasserhell, stark basisch, siedet bei 122—123° bei 762 mm und zeigt das spezifische Gewicht d_{15} 0.8124.

0.1090 g Sbst.: 0.2977 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₇H₁₅N. Ber. C 74.24, H 13.38.

Gef. » 74.40, » 13.65.

Das Platinsalz bildet nach längerem Stehen im Vakuum verwachsene Nadeln vom Schmp. 210—211°.

0.2060 g Sbst.: 0.0646 g Pt.

(C₇H₁₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 31.30. Gef. Pt 31.35.

Das Goldsalz bildet aus heißem Wasser schöne Nadeln vom Schmp. 112°.

0.2350 g Sbst.: 0.1021 g Au.

C₇H₁₅N.HCl.AuCl₃. Ber. Au 43.49. Gef. Au 43.45.

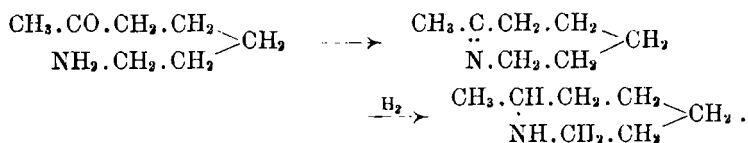
Das Pikrat bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 170°.

Das Jodäthylat der Base wurde durch Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber in das Chloräthylat verwandelt und aus diesem ein schön krystallisiertes Platinsalz dargestellt. Es beginnt sich bei 243° zu zersetzen und schmilzt bei ca. 250°.

0.2213 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$[C_7H_{15}N(C_2H_5)_3Cl]_3PtCl_4$. Ber. Pt 27.37. Gef. Pt 27.56.

Nachdem diese Arbeit bereits geschrieben war, fielen mir die sehr interessanten Arbeiten von Gabriel¹⁾: »Zur Kenntnis der ϵ -Aminoketone« und »Reduktion von ϵ -Aminoketonen« wieder in die Hände, und es drängte sich mir bei ihrem Studium die Ansicht auf, daß wir hier genau den gleichen Fall der Darstellung von Aminen aus Ketonen vor uns haben, nur findet die Reaktion intramolekular statt und die entstehenden Amine sind cyclischer Natur. Man kann den Vorgang vergleichen mit einer intramolekularen Alkylierung am Stickstoff und die Bildung des 2-Methyl-hexamethylenimins dürfte dann folgendermaßen zu formulieren sein:



323. Karl Löffler und Hans Remmler:

Synthese des 8-Methyl-conidins und einiger Derivate des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Königs und Happe²⁾ hatten durch Kondensation von α, α' -Lutidin mit Formaldehyd das α' -Methyl- α -äthylol-pyridin erhalten. Löffler und Thiel³⁾ haben diese Kondensation wiederholt und dabei das α, α' -Diäthylol-pyridin gewonnen. In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Alkamine durch Reduktion in die Piperidinderivate übergeführt und aus diesen einige Derivate, unter anderen das 8-Methyl-conidin, dargestellt. Gleichzeitig haben wir in Anlehnung an Arbeiten von Auwers⁴⁾ und seinen

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1259 [1909].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2907 [1903].

³⁾ Diese Berichte **42**, 132 [1909].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **360**, 2.