

bromdecan und Malonsäureester erhaltenen Produkt, gegen dessen elfgliedrige Struktur die beiden Forscher zwar gewisse Bedenken geltend machen, welches sie aber doch im Grunde offenbar als Hendekamethylenderivat ansehen, da sie es in dieser Weise bezeichnen.

458. J. v. Braun: Über einige Derivate des Pentamethylen-diamins und eine neue, bequeme Synthese von α -Methyl-pyrrolidin aus Piperidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor mehreren Jahren fand ich, daß das Chlorphosphor-Aufspaltungsprodukt des Tetrahydrochinolins — das α - γ -Chlorpropyl-benzanilid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sehr leicht, nämlich beim Überdestillieren im Vakuum die Elemente des Chlorwasserstoffs abgibt, unter Bildung der Allylverbindung $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und daß aus dieser durch Anlagerung von Salzsäure in umgekehrter Richtung, Verseifung des Chloramids, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und intramolekulare Alkylierung der gechlorten Base $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, α -Methyl-dihydroindol erhalten werden kann¹⁾. Eine ähnliche Verengung des Piperidinringes unter Bildung des auf anderen Wegen ungemein schwer zugänglichen α -Methyl-pyrrolidins habe ich in der darauffolgenden Zeit verschiedentlich angestrebt, leider aber ohne den geringsten Erfolg: Im Vakuum läßt sich das Piperidin-Aufspaltungsprodukt, das ε -Chloramyl-benzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, fast ohne Zersetzung destillieren; unter gewöhnlichem Druck dagegen wird es bei höherer Temperatur tiefgreifend verändert, ohne in einheitlicher Weise Chlorwasserstoff abzuspalten; mit wäßrigem Alkali bleibt es beim Kochen unverändert, mit alkoholischem liefert es die Ätherverbindungen $\text{RO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5)²⁾; endlich erfolgt auch mit Chinolin, Pyridin und anderen tertiären Basen bei kurzem Erhitzen so gut wie keine Veränderung, bei längerem unter Rotfärbung eine mehr oder weniger umfangreiche Verharzung, ohne daß Chlorwasserstoff aus der Amylkette sich glatt herausnehmen läßt.

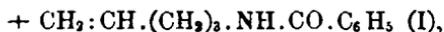
Ich habe neuerdings wieder diese Versuche der Ringverengung des Piperidins aufgenommen, und zwar bin ich diesmal von der Tatsache ausgegangen, daß Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, beim Destillieren in Trimethylamin, Wasser und Amylen,

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4723 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1834 [1909].

C_5H_{10} , und nur ganz untergeordnet in Methylalkohol und Dimethylamylamin, $(CH_3)_2N.C_5H_{11}$, zerfällt³⁾; eine Verbindung $(CH_3)_3N(OH). (CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, die als ein am Ende der Amylkette substituiertes Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd erscheint, und aus Chloramyl-benzamid durch Addition von Trimethylamin und Austausch des Halogens gegen Hydroxyl zugänglich sein mußte, sollte sich, wie ich meinte, beim Destillieren in ähnlicher Weise fast ausschließlich in Trimethylamin, Wasser und Ameylbenzamid zersetzen,



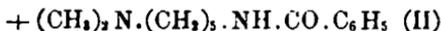
OH



falls bei einem so komplizierten Ammoniumhydroxyd eine glatte Dissoziation ohne sekundäre Zersetzungserscheinungen überhaupt noch möglich war; aus dem ungesättigten Amid aber mußte man ähnlich glatt, wie aus dem *o*-Allyl-benzanilid zum Indolprodukt, zum α -Methyl-pyrrolidin kommen. Meine Hoffnung ging diesmal in der Tat in Erfüllung, wenn auch nicht in vollem Maße: die der Gleichung I entsprechende Dissoziation des leicht darstellbaren Trimethyl-benzamidoamyl-ammoniumhydroxyds findet zwar statt, sie wird aber wider Erwarten von einer zweiten Dissoziation begleitet, die sie an Umfang noch übertrifft, durch die Gleichung



OH

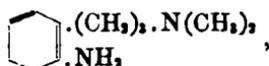


wiedergegeben wird und die beim nichtsubstituierten Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd ganz in den Hintergrund tritt. Nur dadurch, daß man das nach Gleichung II entstehende Dimethyl-benzoylpentamethylen-diamin wieder an Jodmethyl bindet, in das quaternäre Ammoniumhydroxyd überführt, und die Destillation nochmals wiederholt, läßt ich eine ergiebige Umwandlung in das α -Methyl-pyrrolidin erzielen. Trotz dieser Komplikation glaube ich, daß diese Darstellung des Methyl-pyrrolidins, die zu einem ganz reinen Produkt führt, die zurzeit ergiebige ist, wenn auch die Destillation des komplizierten Ammoniumhydroxyds eine gewisse Übung erfordert.

Ich habe bei Gelegenheit dieser Versuche, da primär-tertiäre Diamine der Fettreihe bisher nur ganz vereinzelt bekannt sind, das Dimethyl-benzoylcadaverin und sein Verseifungsprodukt, das *asym.* Dimethyl-cadaverin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH_2$, ferner auch die Diäthyl- und die Diisobutylverbindung $[(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH_2$

³⁾ Collie und Schryver, Journ. Chem. Soc. 57, 775 [1890].

und $(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH_2$] näher untersucht (vgl. Abschnitt II) und konnte dabei eine charakteristische, unerwartete Eigenschaft dieser Basen feststellen: sie verhalten sich nämlich z. T. so, als ob sie gar keine aliphatische Amidogruppe enthielten. Im Gegensatz zu den primären Monoaminen der Fettreihe, ferner zum *asymm.* Diäthyl-äthylen-diamin, $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_3.NH_2$ ¹⁾, sind sie an der Luft recht beständig, ziehen langsam oder kaum merklich Kohlensäure und Wasser an, besitzen einen nur schwachen basischen Geruch und reagieren auch nicht spurenweise mit salpetriger Säure, sind dieser gegenüber vielmehr noch resistenter als die α - und γ -Amidopyridine. Zur Erklärung dieses abnormen Verhaltens wäre es wohl am einfachsten anzunehmen, daß in dieser Reihe von Verbindungen die basischen Eigenschaften sich dermaßen auf dem tertiären Stickstoff konzentrieren, daß der primäre fast keine basischen Funktionen mehr ausübt und mit so schwachen Säuren wie Kohlensäure und salpetrige Säure gar nicht mehr zu reagieren vermag; weiß man doch ohnedies aus Bredigs Messungen²⁾, daß Diamine in wäßriger Lösung als einsäurige Basen auftreten. Es scheint mir indessen, als handle es sich hier nicht um eine prädominierende Basizität des tertiären Stickstoffs; denn das *asymm.* Phenyl-methyl-cadaverin, $C_6H_5.N(CH_3).(CH_2)_5.NH_2$, dessen aromatischer Stickstoff sicher schwächer ist, als der Stickstoff der aliphatischen Amidogruppe, wird durch salpetrige Säure ohne Stickstoffentwicklung angegriffen, also wohl nur im Benzolkern gleich dem Dimethylanilin nitrosiert, und auf der anderen Seite kann das zum Vergleich dargestellte *o*-Dimethylamidopropyl-anilin,

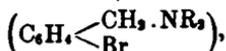


dessen aromatische Amidogruppe an sich schwächer als die aliphatische Dimethylamidogruppe ist, durch salpetrige Säure glatt entaminiert werden. Ich möchte daher, solange nicht die analogen, leider allerdings unendlich viel schwieriger zugänglichen tertiär-primären Diamine der Tetra- und Hexamethylen-Reihe [$R_2N.(CH_2)_4.NH_2$ und $R_2N.(CH_2)_6.NH_2$] nach derselben Richtung geprüft worden sind, fürs erste annehmen, daß es sich bei den Pentamethylen-diamin-Derivaten um eine sterische Hinderung handelt, die von den Alkylgruppen des tertiären Stickstoffs bedingt wird und die primäre Amidogruppe stark hemmt. Für eine solche Hinderung scheint mir auch die große Beständigkeit dieser Verbindungen bei höherer Temperatur zu sprechen.

¹⁾ Ristenpart, diese Berichte 29, 2526 [1896].

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 18, 289 [1894].

Vor einer Reihe von Jahren hat Scholtz bekanntlich gezeigt¹⁾, daß einige der Xylylenammoniumbromide, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle N(R_2).Br$, durch Erhitzen mit Ammoniak in die symmetrischen Diamine, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.NH.R \\ CH_2.NH.R \end{smallmatrix} \right\rangle$ verwandelt werden können. Bei der kürzlich von mir nachgewiesenen leichten Abspaltbarkeit des *o*-Xylylrestes und leichten Aufspaltbarkeit des Dihydroisindol-Ringes²⁾, kann man wohl die Reaktion, wie ich glaube, nicht anders deuten, als daß sukzessive Ringöffnung



Bildung eines primär-tertiären Diamins $\left(C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.NR_2 \\ CH_2.NH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right)$ und dessen Umlagerung in das symmetrische Diamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.NH.R \\ CH_2.NH.R \end{smallmatrix} \right\rangle$, stattfindet, um so mehr, als aus den Ammoniumbromiden mit sekundären Basen tetraalkylierte Amine, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.NR_2 \\ CH_2.NR_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$, entstehen. Ich habe mich gerade mit Rücksicht auf diese einer näheren experimentellen Aufklärung bedürftige Reaktion bemüht, eine Veränderung der primär-tertiären Pentamethyldiamine durch Erhitzen herbeizuführen, konnte aber bloß feststellen, daß sie ungemein beständige Verbindungen sind, die selbst bei 50-stündigem Erhitzen auf 220° unter Druck sich weder isomerisieren, noch Ammoniak oder Dialkylamin abspalten.

Man gewinnt natürlich das Dimethyl-benzoylcadaverin am einfachsten nicht durch die auf S. 2865 erwähnte Destillation, sondern aus Jodamyl-benzamid, $J.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ und Dimethylamin. Dabei erhält man als Nebenprodukt die quaternäre Verbindung $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5]_2N(CH_2)_7J$, die als Derivat des Di-amidoamylamins, $NH_2.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5.NH_2$, erscheint. Von ihr ausgehend, habe ich noch einige andere Derivate dieses Triamins erhalten, ohne freilich zur nicht substituierten Stammsubstanz selbst gelangen zu können. Dies war bis jetzt auch nach mehreren anderen Methoden noch nicht möglich, die zusammen mit den soeben erwähnten Versuchen im Abschnitt III kurz geschildert werden.

I. Überführung von Piperidin in α -Methyl-pyrrolidin.

Das direkte Aufspaltungsprodukt des Piperidins, das Benzoyl-chloramylamin, setzt sich mit Trimethylamin so langsam um, daß es zweckmäßiger ist, das Chlor vorher durch Jod zu ersetzen. Es genügt, zu diesem Zweck es in alkoholischer Lösung mit überschüssigem

¹⁾ Diese Berichte 31, 1700 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 43, 1353 [1910].

Jodnatrium mehrere Stunden zu kochen, den Alkohol mit Wasserdampf abzulassen und die wäßrige Lösung von dem beim Erkalten erstarrenden Öl abzugießen. Fügt man dann alkoholisches, 33-prozentiges Trimethylamin in geringem Überschuß zu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so geht die Vereinigung sehr schnell vor sich, und nachdem das Jodamyl-benzamid erst in Lösung gegangen ist, erstarrt das Ganze allmählich zu einer weißen Krystallmasse. Man läßt zur Sicherheit noch einige Stunden in der Wärme stehen, kühlt dann ab, saugt ab und wäscht die quaternäre Verbindung mit kaltem Alkohol aus. Die Ausbeute kommt bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials der Theorie nahe. Das Benzoylamidoamyl-trimethylammoniumjodid ist auch in heißem Alkohol nicht leicht löslich und schmilzt bei 189°.

0.1718 g Sbst.: 0.1062 g AgJ.

$J \cdot (CH_3)_3N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ber. J 35.7. Gef. J 33.4.

Das entsprechende Chlorid dagegen, welches aus Chloramyl-benzamid oder aus dem Jodid mit Chlorsilber erhalten werden kann, löst sich in Alkohol leicht und stellt einen auch nach längerem Stehen nicht erstarrenden Sirup dar. Es liefert ein Platindoppelsalz, welches sich erst ölig abscheidet, schnell aber fest wird, etwas über 190° erweicht und bei 198° schmilzt.

0.1683 g Sbst.: 0.0357 g Pt.

$(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CH_3)_3)_2 PtCl_6$. Ber. Pt 21.52. Gef. Pt 21.22.

Wird das Jodid in der üblichen Weise mit Silberoxyd behandelt und die Lösung des quaternären Ammoniumhydroxyds eingedampft, so hinterbleibt letzteres als zähe Masse, die beim Destillieren unter Atmosphärendruck keine glatte Zersetzung erleidet, während sie im Vakuum glatt unter Bildung der fünf auf S. 2865 erwähnten Dissoziationsprodukte zerfällt.

Die Destillation muß wegen des sehr starken Schäumens und lästigen Stoßens zwar sehr langsam vorgenommen werden, sie erfordert auch die Anwendung geräumiger Destillierkolben, aber bei einiger Übung läßt sie sich selbst mit größeren Mengen (bis zu 200 g) gut durchführen; eine besondere Aufmerksamkeit erfordert eigentlich bloß das erste Stadium der Destillation, wo das noch anhaftende und das beim Zerfall gebildete Wasser, ferner das Trimethylamin und der Methylalkohol übergehen; ist diese Phase überwunden, dann lassen sich die zwei beim Zerfall gebildeten hochsiedenden Produkte: das Amyl- und das Dimethylamidoamyl-benzamid,

$[CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $(CH_3)_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]$,

schon ohne Schwierigkeit übertreiben; sie destillieren bis fast auf den letzten Tropfen als ziemlich farbloses Öl über, während im Destillierkolben bloß etwas metallisches Silber zurückzubleiben pflegt. Die beiden Amide trennt man im Destillat einfach mit Hilfe von verdünnter Säure: die Dimethylamido-Verbindung löst sich darin leicht auf, die ungesättigte bleibt ungelöst zurück.

Dimethyl-benzoyl-pentamethylen-diamin, welches aus der sauren Lösung mit Alkali wieder in Freiheit gesetzt werden kann, stellt ein fast farbloses Öl dar, das unter 10 mm Druck bei 220—225° übergeht und beim Abkühlen nicht erstarrt.

0.2085 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.1797 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 750 mm).

(CH₂)₅N.(CH₂)₅.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 71.79, H 9.40, N 11.96.
Gef. » 71.85, » 9.57, » 12.10.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einem öligen Pikrat, mit Jodmethyl zu dem oben beschriebenen Jodmethylat vom Schmp. 189°.

Amenyl-benzamid ist gleichfalls flüssig, farb- und geruchlos und siedet unter 13 mm Druck fast völlig konstant bei 195°.

0.2076 g Sbst.: 0.5768 g CO₂, 0.1478 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 753 mm).

CH₂:CH.(CH₂)₅.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 76.2, H 7.98, N 7.4.
Gef. » 75.8, » 7.91, » 7.4.

Seine weitere Umwandlung in α -Methyl-pyrrolidin läßt sich ziemlich quantitativ durchführen. Was die Ausbeuten bei der Destillation betrifft, so habe ich aus je 250 g des quaternären Jodids bei mehreren Versuchen 45—47 g ungesättigtes Amid (entsprechend 88—94 g Jodid) und 73—78 g Dimethylbenzoyl-cadaverin (entsprechend 115—125 g Jodid) erhalten; man kann also sagen, daß bei gut geleiteter Operation nahezu 40% des Jodids in das gleich weiter auf Methylpyrrolidin zu verarbeitende Produkt übergeführt werden können, während 50% in ein Produkt übergehen, aus dem man mit Jodmethyl das für eine Wiederholung der Operation geeignete Ausgangsmaterial wieder aufbauen kann; die Verluste betragen gegen 10%, sind also in Anbetracht der recht komplizierten Natur der Verbindungen, mit denen man hier zu tun hat, als unbedeutend zu nennen.

Das Amenylbenzamid, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, wird von konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen; erwärmt man diese Lösung im Rohr mehrere Stunden auf 70°, so scheidet sie beim Erkalten ein dickes, farbloses Öl ab, das chlorhaltig ist und, wie aus dem Folgenden hervorgeht, δ -Chloramyl-benzamid, CH₂:CHCl.(CH₂)₅NH.CO.C₆H₅, darstellt. In fester, analysenreiner Form ließ sich das Produkt nicht gewinnen; behandelt man seine ätherische Lösung nach der von Steindorff und mir für chlorhaltige Amide ausgearbeiteten Methode¹⁾ mit Chlorcalcium, so geht es zwar vollständig an das letztere, in Äther nur Spuren eines Rückstandes hinterlassend, aber auch aus der Chlorcalcium-Verbindung wird es durch Wasser nur in öligiger Form in Freiheit gesetzt. Erhitzt man das chlorhaltige Amid oder direkt die ungesättigte Verbindung mit konzentrierter Salzsäure (3-fache

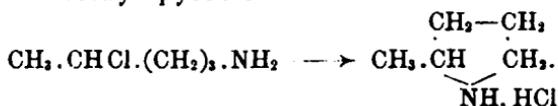
¹⁾ Diese Berichte 88, 2336 [1905].

Menge) auf 150—160°, so wird unter Abspaltung von Benzoesäure das Chlorhydrat des δ -Chlor-amylamins selbst gebildet. Nach Entfernung der Benzoesäure und Eindampfen hinterbleibt es in fester Form, ist aber sehr zerfließlich. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es einen gelben Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst und beim Erkalten in orange Blättchen vom Schmp. 192° kristallisiert.

0.1083 g Sbst.: 0.0323 g Pt.

$[\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.86. Gef. Pt 29.82.

Wird endlich das salzsaure δ -Chloramylamin mit Alkali versetzt und erwärmt, so alkyliert es sich intramolekular in der bekannten Weise zum α -Methyl-pyrrolidin:



Für die Darstellung dieses letzteren kann man einfach so verfahren, daß der in verdünnter Salzsäure unlösliche Teil des Destillationsprodukts von Benzamidoamyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, welches nicht einmal einer Reinigung durch Destillation bedarf, mehrere Stunden mit Salzsäure auf 160° erhitzt wird; man übersättigt dann mit Alkali und treibt das methylierte Pyrrolidin mit Wasserdampf ab. Das aus dem Destillat durch Eindampfen mit Salzsäure und Versetzen mit konzentrierter Kalilauge freigemachte und sorgfältig über Kaliumhydroxyd und Natrium getrocknete α -Methyl-pyrrolidin zeigte zwar im Siedepunkt eine Übereinstimmung mit der Angabe von Tafel und Fenner¹⁾, die es durch Reduktion von α -Methyl-pyrrolidon gewonnen hatten — die Base ging völlig konstant unter 768 mm bei 100° über, während Tafel und Fenner unter 744 mm 94.5—96.5° angeben —, ferner zeigte sie einen Stickstoffgehalt von 16.58%, während sich 16.46% berechnen, aber in den Schmelzpunkten des Platin- und des Goldsalzes zeigten sich kleine Abweichungen.

Das Platinsalz, welches sich in warmem Wasser spielend leicht löste und beim Erkalten und Verdunsten in den von Tafel und Fenner beschriebenen rotgelben Nadeln abschied, schmolz auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens unter Zersetzung bei 181—192°, während Tafel und Fenner bei raschem Erhitzen 206—207° als Zersetzungspunkt angeben. Die Analyse ergab indessen eine völlige Reinheit des Salzes.

0.2270 g Sbst.: 0.1697 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 0.0630 g Pt.

$(\text{C}_5 \text{H}_{10} > \text{NH, HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Ber. C 20.69, H 4.23, Pt 33.61.

Gef. > 20.39, > 4.46, > 33.44.

¹⁾ Diese Berichte 31, 909 [1898].

Das Goldsalz, welches aus Wasser, genau entsprechend den Angaben von Tafel und Fenner, in Form eines gelben Krystallbreies erhalten wurde, begann bei 175° zu erweichen und war bei 184° ganz geschmolzen, während Fenner und Tafel angeben, daß es sich bei 155° im Aussehen verändert und bei 158—161° vollständig zusammenschmilzt; es ergab aber eine richtige Zusammensetzung.

0.1549 g Sbst.: 0.0716 g Au.

$C_8H_{10} > NH, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.22.

Infolge dieser Abweichungen wurde durch erschöpfende Methylierung der Base das quaternäre Jodmethylat und daraus das von Tafel als besonders charakteristisch für das α -Methyl-pyrrolidin bezeichnete zugehörige Platinsalz dargestellt, wobei sich nunmehr eine völlige Übereinstimmung ergab.

Das Dimethyl-methyl-pyrrolidiniumjodid, in der gewöhnlichen Weise dargestellt, scheidet sich aus Alkohol, worin es genau wie in Chloroform leicht löslich ist, beim Verdunsten in derben, prismatischen Krystallen ab, die übereinstimmend mit der Angabe von Willstätter¹⁾ bis 300° nicht schmelzen. Seine Leichtlöslichkeit in Alkohol zeigt, daß dem Methylpyrrolidin nicht das isomere Piperidin, sein Jodgehalt, daß ihm keine isomere, ungesättigte, primäre Fettbase, $C_8H_9.NH_2$, in analytisch nachweisbarer Menge beigelegt ist.

0.1820 g Sbst.: 0.1776 g AgJ.

$C_8H_{10} > N.(CH_3)_2$. J. Ber. J 52.69. Gef. J 52.73.

$C_8H_9.N.(CH_3)_2$. J. » » 49.8.

Dieses letztere Resultat wird übrigens auch dadurch bekräftigt, daß die durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid entstehende (ölige) Benzolsulfoverbindung sich auch nicht spurenweise in Alkali löst.

Das dem quaternären Jodid entsprechende Platinsalz schied sich ganz entsprechend der Angabe von Tafel und Fenner als dichter Niederschlag ab, welcher sich bei 20° in 30 Teilen $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure löste, beim Erhitzen von 240° ab schwarz färbte und bei 255° ganz zersetzte.

Worauf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte beim Platin- und Goldsalz des Methyl-pyrrolidins beruht, ist schwer zu sagen; falls sie nicht auf eine Ungenauigkeit in den Angaben von Tafels Schülern zurückzuführen ist, glaube ich, daß sie eher durch Verunreinigung der durch Reduktion des Methyl-pyrrolidons als der durch intramolekulare Alkylierung des δ -Chlor-butylamins dargestellten Base bedingt ist. Auf alle Fälle aber kann eine solche Verunreinigung nur eine ganz minimale sein.

Die im Vorstehenden beschriebene Ringverengung des Piperidins erinnert in ihren letzten Phasen an die schöne, von Merling²⁾ durch-

¹⁾ Diese Berichte 33, 374 [1900]. ²⁾ Ann. d. Chem. 264, 310 [1891].

mit viel Alkali versetzt, so scheidet sich eine wasserhelle, nur schwach riechende Flüssigkeit ab, die an der Luft nur langsam Kohlensäure und Wasser anzieht und daher ohne besonderen Schutz gegen die Einwirkung der Atmosphäre gehandhabt werden kann. Sie siedet völlig konstant bei 181—182° und besitzt die Zusammensetzung eines dimethylierten Pentamethylendiamins.

0.1574 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.2011 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 763 mm).

(CH₃)₂N.(CH₂)₃.NH₂. Ber. C 64.61, H 13.9, N 21.54.
Gef. » 64.61, » 14.2, » 21.41.

Sie bildet ein öliges, nur sehr langsam zu einer amorphen Masse erstarrendes Platinsalz, dagegen ein schön krystallisierendes Goldsalz, welches in konzentrierten Lösungen zwar zuerst ölig ausfällt und nach einigem Stehen sich in ein Aggregat von gelben Krystallen verwandelt, aus verdünnten Lösungen aber bei langsamem Verdunsten direkt in prachtvollen gelben Säulen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°. Mit Benzoylchlorid liefert die Base das Ausgangsprodukt zurück, woraus folgt, daß sie in der Tat das asymmetrische und nicht, wie man aus dem Verhalten an der Luft schließen könnte, das symmetrische Dimethyl-cadaverin darstellt. Erwärmt man sie im Rohr, so findet selbst bei 50-stündigem Verbleiben bei einer zwischen 210° und 220° liegenden Temperatur nicht die geringste Veränderung statt. Setzt man zu ihrer essigsauren, salzsauren oder stark schwefelsauren Lösung Natriumnitrit, so treten lediglich Stickstofftrioxyd-Dämpfe auf, die Base selbst aber wird auch bei Anwendung eines Überschusses an Natriumnitrit und längerem Stehenlassen oder Erwärmen nicht im geringsten verändert.

Diäthyl-benzoyl-pentamethylendiamin, (C₂H₅)₂N.(CH₂)₃.NH.CO.C₆H₅, bildet sich quantitativ schon bei kurzem Erwärmen von Diäthylamin (2 Mol.) mit Jodamyl-benzamid und stellt eine unter 10 mm Druck bei 232—234° siedende dicke Flüssigkeit dar.

0.2071 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

(C₂H₅)₂N.(CH₂)₃.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 73.3, H 9.92.
Gef. » 73.74, » 10.2.

Die Verbindung, die in Eis erstarrt, bei Zimmertemperatur aber wieder schmilzt, liefert sowohl ein öliges Pikrat, als auch ein öliges Jodmethylat. Das aus ihr durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr hervorgehende *as*-Diäthyl-pentamethylendiamin siedet unter 10 mm Druck bei 87—88°.

0.2016 g Sbst.: 0.5073 g CO₂, 0.2576 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 23.7 ccm N (23°, 754 mm).

(C₂H₅)₂N.(CH₂)₃.NH₂. Ber. C 68.35, H 13.92, N 17.73,
Gef. » 68.63, » 14.16, » 17.92.

ist farblos, fast ganz geruchlos und verändert sich beim Stehen an der Luft noch weniger als die Methylbase.

Das Platinsalz scheidet sich beim Stehen der konzentrierten Lösung in schönen, zu Rosetten gruppierten, roten Kristallnadeln ab und schmilzt unter Aufschäumen bei 215°.

0.1501 g Sbst.: 0.0517 g Pt.

Ber. Pt 34.33. Gef. Pt 34.44.

Das zuerst ölig ausfallende Pikrat wird schnell fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110°.

Wie die Methylverbindung bleibt die Base unverändert, wenn man sie mit salpetriger Säure behandelt und verändert sich auch nicht im geringsten bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 200°.

Diisobutyl-benzoyl-pentamethyldiamin, $(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, bildet sich mit Hilfe von Diisobutylamin merklich langsamer als die Äthylverbindung. Die auch nach 10-stündiger Erwärmung sich in Salzsäure nicht ganz klar lösende Reaktionsmasse wird von unverändertem Jodamyl-benzamid abfiltriert, das unverbrauchte Diisobutylamin nach dem Alkalischemachen mit Wasserdampf abgeblasen und die im Rückstand bleibende benzoyle Base nach dem Trocknen fraktioniert. Sie siedet unter 10 mm Druck der Hauptsache nach bei 250° unter ganz geringer Zersetzung und bildet ölige Salze.

0.2280 g Sbst.: 0.6300 CO₂, 0.2287 g H₂O.

$(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 74.51, H 11.1.

Gef. > 75.35, > 11.1.

Das Diisobutyl-pentamethyldiamin, welches wie die niederen Homologen farb- und geruchlos ist, weder durch salpetrige Säure, noch durch längeres Erhitzen auf 200° merklich verändert wird, siedet unter 11 mm Druck bei 126—127°.

0.1746 g Sbst.: 0.4669 g CO₂, 0.2255 g H₂O.

$(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 72.9, H 14.0.

Gef. > 72.93, > 14.3.

Es liefert ein öliges Pikrat und ein charakteristisches, beim Stehen der konzentrierten Lösung in roten Nadeln krystallisierendes Platinsalz vom Schmp. 212°.

0.1029 g Sbst.: 0.0822 g Pt.

Ber. Pt 31.25. Gef. Pt 31.29.

*o*s-Methyl-phenyl-pentamethyldiamin. Mit Methyl-anilin setzt sich Jodamyl-benzamid noch viel langsamer als mit Diisobutylamin um. Nach 50-stündigem Erhitzen auf 100° ist noch etwa der dritte Teil des Jodids unverbraucht resp. durch das lange Erhitzen anderweitig zersetzt. Man filtriert nach reichlichem Zusatz von Salzsäure von einer halbfesten, unlöslichen, bläulich gefärbten Masse, treibt nach dem Alkalischemachen das Methylanilin mit

Wasserdampf ab und verseift das nicht flüchtige, zähe, nicht erstarrende Öl in der gewöhnlichen Weise mit Salzsäure. Das dabei resultierende Methyl-phenyl-pentamethyldiamin stellt eine fast geruchlose, gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die bei 16 mm Druck fast konstant bei 180° destilliert.

0.1652 g Sbst.: 0.4559 g CO₂, 0.1595 g H₂O. — 0.2109 g Sbst.: 27.3 ccm N (20°, 763 mm).

C₆H₅.N(CH₂)₅.NH₂. Ber. C 75.00, H 10.41, N 14.58.
Gef. » 75.24, » 10.73, » 14.75.

Das Pikrat ist ölig; das znerst auch ölig ausfallende Platinsalz erstarrt zwar bald zu schönen, roten Krystallen, schon nach kurzer Zeit setzt aber an der Oberfläche ein Zersetzungsprozeß ein, und es beginnt unter Schwarzfärbung eine Abscheidung von metallischem Platin. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur schwach sauren Lösung der Base färbt sich letztere braun, es findet aber keine oder nur eine minimale Gasentwicklung statt. Mit Alkali wird aus der nitrosierten Lösung eine halb feste, schwarzbraune Masse gefällt, die sich nicht weiter reinigen läßt und wahrscheinlich das im aromatischen Kern nitrosierte Phenyl-methyl-pentamethyldiamin darstellt.

Das zum Vergleich mit den primär-tertiären Basen der Pentamethyldiamin-Reihe dargestellte *o*- γ -Dimethylamidopropyl-anilin, (CH₂)₃.N.(CH₂)₂.C₆H₄.NH₂(*o*), läßt sich nur fassen, wenn man *o*- γ -Chlor- und nicht *o*- γ -Jodpropyl-benzanilid als Ausgangsmaterial nimmt. Die Jodverbindung, die sehr schnell und energisch auf Amine einwirkt, setzt sich nämlich mit Dimethylamin fast ausschließlich zu einer Verbindung von quaternärem Ammoniumcharakter um, die sich schwer in Wasser, gar nicht in Äther, leicht in Alkohol löst und nur schlecht krystallisiert. Die Chlorverbindung dagegen, Cl.(CH₂)₃.C₆H₄.NH.CO.C₆H₅, wirkt zwar sehr langsam, läßt aber einen fast vollständigen Austausch des Chlors gegen den Rest —N(CH₂)₂ zu, wenn man sie im Robr mit etwas überschüssigem Dimethylamin (3 Mol.) auf dem Wasserbad erwärmt: das feste Chlorid verschwindet allmählich, und an seiner Stelle scheidet sich ein dickes, gelblich gefärbtes Öl ab. Setzt man nach 20-stündigem Erhitzen und häufigem Umschütteln Wasser und verdünnte Salzsäure zu, so bleibt nur eine kleine Menge einer öligen Verbindung zurück, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther wahrscheinlich auch quaternärer Natur ist. Das mit Alkali versetzte Filtrat scheidet neben weiteren kleinen Mengen desselben Körpers als Hauptprodukt das Dimethylamidopropyl-benzanilid als zähes, in Äther lösliches, nicht erstarrendes Öl ab, dessen Salze gleichfalls ölig sind. Mit Salzsäure bei 150° erhält man hieraus das primär-tertiäre Diamin, welches unter 15 mm völlig konstant bei 151° als farblose, geruchlose, schwer bewegliche Flüssigkeit übergeht.

0.1852 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.1743 g H₂O. — 0,1322 g Sbst.: 18.8 ccm N (23°, 752 mm).

NH₂.C₆H₄.(CH₂)₂.N(CH₃)₂. Ber. C 74.15, H 10.11, N 15.73.
Gef. » 73.90, » 10.44, » 15.87.

Mit Pikrinsäure liefert die Base ein in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches Pikrat, das bei 173—174° schmilzt,

0.1151 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 762 mm).
Ber. N 17.61. Gef. N 17.3,

mit Salzsäure ein festes, weißes, in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches Chlorhydrat, das sich an der Luft bald tief grün färbt und mit Platinchlorwasserstoffsäure zu einem auch in heißem Wasser kaum löslichen Platinsalz zusammentritt. Dieses scheidet sich in Form eines rotgelben, schweren Niederschlags ab und schmilzt bei 213° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung.

0.1520 g Sbst.: 0.0503 g Pt.
Ber. Pt 33.16. Gef. Pt 33.10.

Behandelt man die Base in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so setzt alsbald — im Gegensatz zu den vier in diesem Abschnitt beschriebenen Aminen — eine stürmische Stickstoffentwicklung ein, die man in bekannter Weise durch Erwärmen zu Ende führt. Die sich bräunlich färbende, aber vollkommen klar bleibende Lösung, scheidet auch beim Alkalischemachen nichts ab, woraus der erwartete Ersatz der aromatischen Amidogruppe durch das Phenolhydroxyl gefolgert werden kann. Macht man die saure Lösung soda-alkalisch und extrahiert mit Äther, so geht in den letzteren ein nicht erstarrendes Öl über, welches zweifellos das *o*- γ -Dimethylamidopropylphenol darstellt. Ich habe mich einstweilen mit einer Stickstoffbestimmung der neuen Verbindung begnügt, aus der in der Tat das Vorhandensein von nur einem Stickstoffatom folgt.

0.2070 g Sbst.: 14.4 ccm N (24°, 745 mm).
(*o*)OH.C₆H₄.(CH₂)₂.N(CH₃)₂. Ber. N 7.82. Gef. N 7.60.

Die Base, die in ihrer Konstitution eine große Ähnlichkeit mit dem physiologisch interessanten Hordenin (*p*) OH.C₆H₄.(CH₂)₂.N(CH₃)₂, zeigt, soll nebst ihren Derivaten noch nach verschiedenen Richtungen eingehend untersucht werden.

III. *Derivate des Di- ϵ -amidoamyl-amins.*

Das Dibenzamidoamyl-dimethyl-ammoniumjodid, das in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Jodamylbenzamid auf Dimethylamin entsteht und auch leicht aus Dimethylbenzoyl-cadaverin und Jodamylbenzamid erhalten werden kann, wird am besten durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, von dem es reichlich in der Wärme, sehr schwer in der Kälte gelöst wird. Es scheidet sich in schneeweißer Form ab und schmilzt bei 162°.

0.2576 g Sbst.: 0.1100 g AgJ.

$[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_3]_2N(CH_3)_2.J.$ Ber. J 23.05. Gef. J 23.08.

Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° verliert es die beiden Benzoylreste und geht in das Dijodhydrat des Di-*s*-amidoamyl-dimethyl-ammoniumjodids über. Dieses bleibt nach dem Ausäthern der Benzoesäure und Eindampfen der sauren Flüssigkeit als braune Krystallmasse zurück, ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird durch Waschen mit Alkohol sehr leicht in schneeweiß, analysenreiner Form erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 210° .

0.1856 g Sbst.: 0.2179 g AgJ.

$[HJ, NH_2.(CH_2)_3]_2N(CH_3)_2.J.$ Ber. J 63.6. Gef. J 63.5.

Das analoge Dichlorhydrat des Di-*s*-amidoamyl-dimethyl-ammoniumchlorids erhält man, wenn man in der bekannten Weise das benzoyleerte quaternäre Jodid mit Chlorsilber umsetzt und das resultierende zähflüssige, zum Krystallisieren wenig neigende, quaternäre, benzoyleerte Chlorid, $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_3]_2N(CH_3)_2.Cl$, mit Salzsäure erhitzt. Auch das Chlorid ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 240° .

0.1299 g Sbst.: 0.1712 g AgCl.

$[HCl, NH_2.(CH_2)_3]_2N(CH_3)_2.Cl.$ Ber. Cl 82.82. Gef. Cl 32.60.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es ein in heißem Wasser leicht lösliches Platinsalz, das bei 221° schmilzt.

0.1752 g Sbst.: 0.0622 g Pt.

Ber. Pt 35.3. Gef. Pt 35.5.

Wird das Dijodhydrat des quaternären Jodids erschöpfend methyliert, so resultiert das zugehörige *tris*-quaternäre Ammoniumjodid, für welches ein einfacher Name nicht leicht konstruiert werden kann. Es ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bis 300° nicht.

0.1662 g Sbst.: 9.2 ccm N (22° , 743 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.1646 g AgJ.

$(CH_3)_2N.(CH_2)_3.N(CH_3)_2.(CH_2)_3.N(CH_3)_2.$ Ber. J 55.8, N 6.15.

J J J Gef. > 55.4, > 6.13.

Das zugehörige quaternäre Chlorid ist außerordentlich hygroskopisch und liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure nur in konzentrierter Lösung einen Niederschlag, der sich leicht in Wasser löst und beim Verdunsten der Lösung in schönen, roten Krystallnadeln herauskommt. Das Salz schwärzt sich etwas über 250° und schmilzt bei 260° .

0.1722 g Sbst.: 0.0552 g Pt.

Ber. Pt 32.02. Gef. Pt 32.05.

Während somit die an Methyl reichen Derivate des Di-*s*-amidoamylamins ohne Mühe zugänglich sind, bietet die Darstellung der

methylärmeren Verbindungen und auch der Stammsubstanz weit größere Schwierigkeiten. Aus dem Dijod- (resp. Dichlor-)hydrat des Di- ϵ -amidoamyl-dimethyl-ammoniumjodids (resp. -chlorids) und aus dem *tris*-quaternären Jodid (resp. Chlorid) wird zwar beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Jod- (resp. Chlor-)Methyl abgespalten, aber die Abspaltung ist eine ganz geringe, und nebenher scheinen andere Zersetzungen stattzufinden. Läßt man andererseits Jodamyl-benzamid auf Methylamin einwirken, so führt die unter Erwärmung eintretende Reaktion der Hauptsache nach zu einer in Wasser, verdünnten Säuren und Äther unlöslichen, quaternären Verbindung (wahrscheinlich $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_5]_3 \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$), die ein nicht festwerdendes Öl darstellt, und nur in geringer Menge bildet sich daneben ein flüssiger Körper von basischen Eigenschaften, welcher (nicht ganz konstant) bei nahezu derselben Temperatur wie das Dimethyl-benzoyl-pentamethylendiamin siedet (ca. 220—228° unter 10 mm Druck) und wie auch sein Stickstoffgehalt zeigt, im wesentlichen aus der entsprechenden Monomethylverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ besteht. Alkoholisches Ammoniak und Jodamyl-benzamid liefern, wie zu erwarten war, hauptsächlich auch eine quaternäre Verbindung von unerquicklichen Eigenschaften.

Versucht man ferner nach der von Marckwald ausgearbeiteten Methode¹⁾ in das Molekül des Benzol- oder *p*-Toluol-sulfamids bei Gegenwart von Alkali (2 Mol.) Jodamylbenzamid (2 Mol.) einzuführen, so zeigt sich, daß selbst nach langem Kochen das Alkalihydroxyd nicht vollständig in Alkalijodid übergeht. Das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, noch jodhaltige, zähe Öl liefert zwar, wenn man es mit rauchender Jodwasserstoffsäure verseift, nach dem Entfernen der Benzoesäure eindampft und den braunen, etwas schmierigen Salzurückstand mit Alkohol behandelt, ein weißes Salz, das annähernd die Zusammensetzung des Di- ϵ -amidoamylamin-tri-Jodhydrats besitzt ($\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$, 3 HJ Ber. J 66.72, N 7.35; Gef. J 67.6, N 7.7), aber seine Menge ist so verschwindend gering, daß eine Darstellung der Base auf diesem Wege aussichtslos ist.

Ich habe schließlich noch versucht, mit Hilfe der Bromcyan-Aufspaltung des Piperidinringes das Ziel zu erreichen und zwar ausgehend vom Benzamidoamyl-piperidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N} < \text{C}_5\text{H}_{10}$; behandelt man es mit Bromcyan, so erhält man ein zähes, bromhaltiges Öl, das entsprechend meinen früheren Beobachtungen über

¹⁾ Diese Berichte 81, 3264 [1898].

die Bromcyan-Aufspaltung¹⁾ im wesentlichen unzweifelhaft aus dem gebromten Amid, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_3.N(CN).(CH_2)_3.Br$, besteht und somit bis auf das endständige Bromatom die Struktur des gesuchten Triamins besitzt. Aber auch hieraus war es mir nicht möglich, durch Kondensation mit Phthalimidkalium und Verseifung des wenig erquicklich aussehenden Kondensationsproduktes zum Chlor-, Brom- oder Jodhydrat des Triamins zu gelangen, so daß ich einstweilen diese sehr zeitraubenden Versuche aufgegeben habe. Soviel kann man jedenfalls sagen, daß die Synthese der nach mancher Richtung interessanten Triamine, $NH_2.X.NH.X.NH_2$, mit etwas längeren Kohlenstoffketten X . sich erheblich schwieriger gestalten wird, als die Darstellung des einzigen bisher bekannten Körpers von diesem Typus, der Base $NH_2.(CH_2)_3.NH.(CH_2)_3.NH_2$, die sich nach Hofmann²⁾ ohne größere Schwierigkeiten unter den Einwirkungsprodukten von Athylenbromid auf Ammoniak fassen läßt.

454. J. v. Braun: Umwandlung hydrierter Carbasole in Derivate des *o*-Amido-diphenyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor nicht langer Zeit ist von Borsche³⁾ gezeigt worden, daß der von Drechsel⁴⁾ am Cyclohexanon und von Baeyer⁵⁾ an der Cyclohexanon-carbonsäure mit Hilfe von Phenylhydrazin durchgeführte Fischersche Indol-Ringschluß sich auch bei den Alkylderivaten des Hexanons und bei substituierten Phenylhydrazinen durchführen läßt, und daß die dabei entstehenden tetrahydrierten Carbazol-Verbindungen sich (ähnlich den Indolen) mit Zinn und Salzsäure zu hexahydrierten Carbazolen reduzieren lassen. Den Gedanken, auf die dadurch leicht zugänglich gewordenen, in dem einen Kern vollständig hydrierten Verbindungen der Carbazol-Reihe die Chlorphosphor-Aufspaltung, die sich bei hydrierten Indolen durchführen läßt⁶⁾, anzuwenden, hat auf Borches

¹⁾ Diese Berichte 40, 3931 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1711 [1890].

³⁾ Ann. d. Chem. 359, 49 [1908].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 69 [1888].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 278, 88 [1894]. ⁶⁾ Diese Berichte 37, 4581 [1904].