

weitgehend verharzt, und es ist daher anzunehmen, daß das Isopelletierin in Form des Urethans in etwas größeren Mengen vorgelegt hat, als wir kürzlich annehmen mußten. Wir haben das damals erwähnte harzige Öl der Verharzung des Pelletierin-urethans zur Last gelegt. Es scheint uns nunmehr bei der Ähnlichkeit des harzigen ätherlöslichen Öles mit dem hier beschriebenen, daß es vom Isopelletierin-urethan herrührt, während das Auftreten von festen, amorphen, in Äther unlöslichen Verharzungsprodukten wahrscheinlich Pelletierin-urethan verursacht hat.

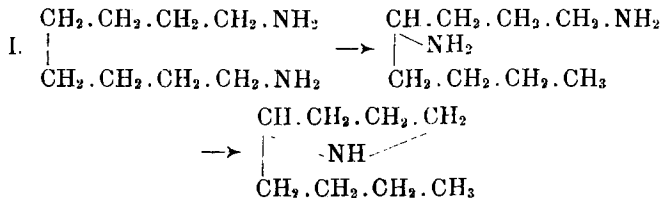
Die für diese Arbeit, sowie für die der vorangehenden benötigten Mittel wurden mir von der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (»Leo-Gans-Stiftung«) zur Verfügung gestellt. Ich möchte auch an dieser Stelle der Gesellschaft meinen besten Dank aussprechen.

180. Kurt Heß: Synthese des α -*n*-Butyl-pyrrolidins (1-[α -Pyrrolidyl]-*n*-butan). Bemerkungen zu der Arbeit von E. Blaise und Houillon¹⁾ über die Umwandlung der höheren Alkylen-diamine in cyclische Monimine.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe i. B.].

(Eingegangen am 22. Juli 1919.)

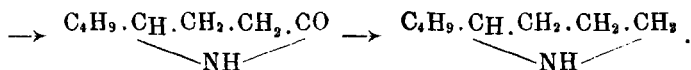
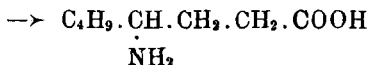
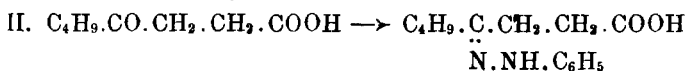
In der vorangehenden Mitteilung²⁾ wurde über eine Ringverengungsreaktion berichtet, die ausgehend vom Conhydrin über das Conhydrinon zum 1-[α -Pyrrolidyl]-[butan-2-on] führte. Durch Reduktion erhielt ich ein sauerstoff-freies Amin, das nach der Deutung des Umwandlungsmechanismus das Butyl-Homologe des in α -Stellung substituierten Pyrrolidins sein mußte. In der Literatur ist das α -*n*-Butyl-pyrrolidin beschrieben. Blaise und Houillon³⁾ führen zwei Bildungsweisen an. Sie glauben bewiesen zu haben, daß das Destillationsprodukt des Octamethyldiamin-Chlorhydrats das α -*n*-Butyl-pyrrolidin ist, dessen Bildung durch folgenden Übergang erklärt wird:



¹⁾ C. r. **142**, 1541 [1906]; **143**, 361 [1906].

²⁾ B. **52**, 1622 [1919]. ³⁾ l. c.

Sie geben in ihrer zweiten Arbeit nämlich an, daß es ihnen gelungen ist, das α -*n*-Butyl-pyrrolidin auch auf einem anderen, durchsichtigeren Wege zu synthetisieren:



Die Reaktionsendprodukte der Reaktionen I und II sind von Blaise und Houillon auf Grund folgender, bei beiden Reaktionsprodukten übereinstimmender Daten als identisch erklärt worden:

Sdp. 165° (Blaise und Houillon geben an, daß die Base den Siedepunkt des *d,l*-Coniins habe),

Chloroplatinat: Schmp. 123°,

Chloraurat: Schmp. 89°,

Harnstoff-Derivat: Schmp. 152° (es ist nicht gesagt, um welches Harnstoff-Derivat es sich handelt).

Die Eigenschaften des oben erwähnten, von mir erhaltenen Reduktionsproduktes, das mit dem α -*n*-Butyl-pyrrolidin der französischen Forscher hätte identisch sein müssen, waren aber weit verschieden:

Platinsalz: Schmp. 178°,

Goldsalz: Schmp. 145°.

Ich mußte daher eine Prüfung des synthetischen α -*n*-Butyl-pyrrolidins vornehmen. Da Blaise und Houillon keine näheren Angaben machen — es sind weder Analyseergebnisse und sonstige Einzelheiten über die Eigenschaften, noch Belege für die Reinheit der von ihnen beschriebenen Präparate angegeben worden, und eine detaillierte Wiedergabe ihrer C.-r.-Mitteilungen habe ich nirgendwo finden können —, so habe ich das α -*n*-Butyl-pyrrolidin auf einem neuen Wege synthetisch dargestellt.

Vor längerer Zeit¹⁾ wurde das 1-[α -Pyrrolidyl] [butan-1-ol] (II.) beschrieben, das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus dem von B. Oddo²⁾ bereiteten α -*n*-Butyryl-pyrrol (I.) erhalten worden ist. Wir haben die Konstitution des Hydramins damals sowohl durch Methylierung der Iminogruppe³⁾, Nachweis der Hydroxylgruppe⁴⁾ durch

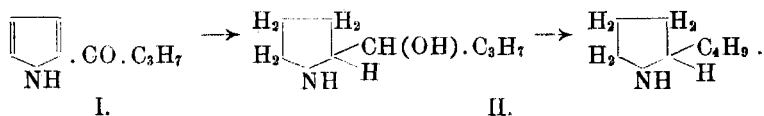
¹⁾ K. Heß, Merck und Uibrig, B. 48, 1902 [1915].

²⁾ C. 1911, I 322.

³⁾ K. Heß, Uibrig und Eichel, B. 50, 346 [1917].

⁴⁾ l. c. S. 347.

Veresterung, als auch durch Oxydation zum Aminoketon und Abbau des Hydramins zur Hygrinsäure¹⁾ scharf beweisen können. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor haben wir nunmehr das Hydramin zum sauerstoff-freien Amin in recht guter Ausbeute reduzieren können:



Das erhaltene Reduktionsprodukt ist ohne Zweifel das α -*n*-Butylpyrrolidin und zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp. 164—166° (Ölbad 188—195°) bei 753 mm,
 Platinsalz: Schmp. 178°,
 Goldsalz: Schmp. 145°,
 Phenylharnstoff-Derivat: ölig.

Zum Nachweis der sekundären Aminogruppe haben wir ferner die Base mit Formaldehyd und Ameisensäure methyliert und das tertiäre Amin in guter Ausbeute erhalten (Platinsalz: Schmp. 215°, Goldsalz: Schmp. 190°).

Hieraus folgt die Identität mit dem Reduktionsprodukt des 1-[α -Pyrrolidyl]-[butan-2-ons]. Es folgt ferner die Verschiedenheit unseres α -*n*-Butylpyrrolidins von den von den französischen Chemikern für α -*n*-Butylpyrrolidin gehaltenen Reaktionsprodukten. Da über die Konstitution unseres α -*n*-Butylpyrrolidins kein Zweifel sein kann, so ergibt sich, daß die nach Reaktion I und II von den französischen Chemikern erhaltenen identischen Reaktionsprodukte nicht, wie sie annehmen, α -*n*-Butylpyrrolidin sind.

Die französischen Chemiker werden uns über diese Diskrepanz aufzuklären haben. Außerdem ergeben sich Zweifel an der Richtigkeit der Interpretation der anderen von ihnen gedeuteten Übergänge höherer Alkyldiamine in cyclische Monimine.

Versuche.

α -*n*-Butylpyrrolidin.

10 g 1-[α -Pyrrolidyl]-[butan-1-ol] wurden mit 70 g rauchender Jodwasserstoffsäure ($D = 2.0$) und 0.5 g rotem Phosphor im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 125—135° erhitzt. Nach der Reaktion war kein Druck im Rohr. Die Reaktionslösung war farblos. Es wurde nach dem Alkalisieren mit Natronlauge das leicht flüchtige, nach Coniin riechende Reduktionsprodukt mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat

¹⁾ K. Heß, Eichel und Uibrig, B. 50, 358, 361 [1917].

mit Salzsäure angesäuert, im Vakuum bis zum bald krystallinisch erstarrenden Sirup konzentriert. Die Krystallmasse wurde mit 30-proz. Natronlauge aufgenommen und das sich abscheidende basische Öl mit möglichst wenig Äther von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Da die Base mit Ätherdämpfen zum Teil flüchtig ist, empfiehlt es sich, nur wenig Äther zu benutzen. Es wurde über pulverisiertem Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers das Öl bei normalem Druck destilliert. Sdp. 154—156° (Ölbad 188—195°) bei 753 mm Druck. Ausbeute 6.5 g, d. i. ca. 73 % der berechneten Menge. Das Destillat ist vollkommen schlierenfrei und ist sofort analysenrein. Im Kolben blieb eine geringe Menge eines erheblich höher siedenden Rückstandes.

0.0778 g Sbst.: 0.2146 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 752 mm) (über 33-proz. Kalilauge abgelesen).

C₈H₁₇N (127.15). Ber. C 75.50, H 13.48, N 11.02.

Gef. » 75.24, » 13.61, » 11.26.

Das Öl ist wasserklar und zeigt einen täuschend an Coniin erinnernden Geruch. Es mischt sich mit den üblichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser dagegen ist es schwer löslich, und zwar in warmem Wasser noch schwerer als in kaltem. In eiskaltem Wasser löst sich die Substanz beträchtlich. Gegenüber Permanganatlösung in schwefelsaurer Lösung reagierte unser Präparat erst nach längerer Zeit.

Chloroplatinat.

Aus der wäßrigen salzsauren Auflösung der Base und der entsprechenden Menge Plaunchlorwasserstoffsäure krystallisiert das Platinsalz beim langsamen Eindunsten in vorzüglich ausgebildeten, derben, kurzen Prismen aus, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 78° und 15 mm bei 178° schmelzen. Schwarzfärbung und Zersetzung bei vorhergehendem langsamen, geringen Sintern.

0.1196 g Sbst.: 0.1262 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.0725 g Sbst.: 0.0212 g Pt.

C₁₆H₃₆N₂PtCl₆ (664.07). Ber. C 28.91, H 5.46, Pt 29.36.

Gef. » 28.79, » 5.36, » 29.24.

Chloroaurat.

Aus der verdünnten salzsauren Lösung des *α-n*-Butyl-pyrrolidins fällt auf Zusatz des Reagenses das Golddoppelsalz sofort als eigelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd schmolz das Präparat bei 145° unter langsamem, bei 125° beginnendem Sintern. Das Goldsalz ist recht empfindlich und zeigte beim Versuch, es aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umzukrystallisieren, Andeutungen der Zersetzung. Wir haben es daher unmittelbar nach der Fällung analysiert.

0.1316 g Sbst.: 0.0988 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.0958 g Sbst.: 0.0410 g Au.

$C_8H_{18}NAuCl_4$ (467.19). Ber. C 20.55, H 3.88, Au 42.22.
Gef. » 20.48, » 3.89, » 42.80.

Das Goldsalz löst sich in Wasser nur sehr schwer, spielend löst es sich dagegen in Alkohol.

Phenylharnstoff-Derivat des 1-[α -Pyrrolidyl]-*n*-butans.

1 g Base und 1.3 g Phenylisocyanat, ohne Verdünnungsmittel zusammengegeben, vereinigen sich unter Erwärmung zu einem zähflüssigen Sirup, aus dem in einiger Zeit einige Krystalle auskrystallisierten. Diese mögen Diphenylharnstoff sein, jedenfalls waren sie nicht das gesuchte Harnstoff-Derivat unserer Base. Dieses scheint vielmehr in dem Sirup enthalten zu sein, der nach der Entfernung der Krystalle durch Äther zurückblieb und bisher nicht krystallisierte.

1-[α -*N*-Methyl-pyrrolidyl]-*n*-butan.

3 g 1-[α -Pyrrolidyl]-*n*-butan wurden in einer Auflösung von 4 g Ameisensäure, 3.6 g 40-proz. Formalinlösung in 10 ccm Wasser $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf $115-130^\circ$ im Bombenrohr erhitzt (hierbei sind also die Reagenzien im Überschuß angewendet). Nach der Reaktion war Druck im Rohr. Sein Inhalt wurde alkalisiert und mit Äther das basische Öl abgetrennt. Nach dem Trocknen über gepulvertem Kali wurde vorsichtig der Äther abgedunstet und die Base bei normalem Druck destilliert. Sdp. $155-160^\circ$ bei 754 mm, Ausbeute 2.5 g. Nach nochmaliger Destillation im Vakuum war die Substanz analysenrein. Sdp. $154-155^\circ$ (Ölbad 70°), Druck 15 mm. Das Öl ist mit Ätherdampf leicht flüchtig, und es empfiehlt sich daher, beim Ausschütteln möglichst wenig Äther zu benutzen.

0.0898 g Sbst.: 0.2527 g CO_2 , 0.1101 g H_2O . — 0.0894 g Sbst.: 8.2 ccm N (20° , 752 mm) (über 33-proz. Kalilauge abgelesen).

$C_9H_{19}N$ (141.16). Ber. C 76.51, H 13.57, N 9.92.
Gef. » 76.64, » 13.72, » 10.25.

Chloroplatinat.

Dieses krystallisiert aus der Lösung der Komponenten beim allmählichen Eindunsten im Exsiccator in zu stachelförmigen Gebilden angeordneten, kurzen, derben Prismen aus. Das Salz läßt sich ausgezeichnet aus Wasser umkrystallisieren und erscheint dabei in langen, prismischen Tafeln. Es schmilzt dann nach dem Trocknen im Exsiccator bei 215° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen (vorher etwas sinternd).

0.1071 g Sbst.: 0.1230 g CO_2 , 0.0549 g H_2O .

$(C_9H_{19}N)_2H_2PtCl_6$ (692.10). Ber. C 31.21, H 6.82.
Gef. » 31.35, » 6.74.

