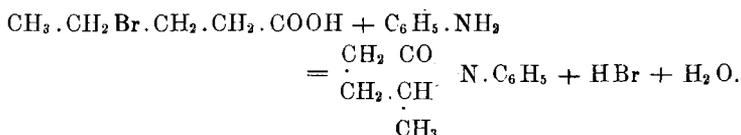


24. Bruno Emmert und Ernst Meyer: Über die Einwirkung von γ -Brom-valeriansäure auf Amine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

Eingegangen am 1. November 1920.

Wie der eine von uns gezeigt hat¹⁾, entsteht bei gleichzeitiger, elektrolytischer Reduktion von Lävulinsäure und Nitro-benzol in schwefelsaurer Lösung 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5). Zur Identifizierung wurde dieser Körper noch auf einem anderen, seine Konstitution einwandfrei beweisenden Weg, nämlich durch Erhitzen von γ -Brom-valeriansäure mit Anilin, dargestellt:



Diese letztere Methode mußte sich voraussichtlich zur leichten Darstellung aller 2-alkylierten Pyrrolidone-(5) eignen. Tatsächlich erhielten wir bei Einwirkung verschiedener aromatischer Amine auf γ -Brom-valeriansäure die entsprechenden Pyrrolidone. Ließen wir aber Ammoniak oder ein aliphatisches Amin oder Amid, wie Methylamin, Äthylamin, Acetamid, in Wasser, Alkohol, Benzol oder ohne Lösungsmittel auf γ -Brom-valeriansäure einwirken, so bekamen wir bei nachfolgender Destillation keine Spur eines Pyrrolidons, sondern in allen Fällen Valerolacton. Es hatte also das Ammoniak aus der γ -Brom-valeriansäure Bromwasserstoff herausgenommen. Das dabei durch Ringschließung entstehende Valerolacton ist aber, wie durch die Arbeiten von Neugebauer²⁾, Fittig und Rasch³⁾, Hans Meyer⁴⁾ festgestellt wurde, nicht fähig, mit Ammoniak ein Pyrrolidon zu bilden, sondern es entsteht γ -Oxyvaleriansäure-amid, welches bei der darauffolgenden Destillation in Valerolacton und Ammoniak zerfällt. Da hier Valerolacton als erstes Produkt der Einwirkung von Ammoniak oder aliphatischen Aminen auf γ -Brom-valeriansäure angenommen wird, lag die Vermutung nahe, daß auch aromatische Amine, wie z. B. Anilin, zunächst Bromwasserstoff abspaltend wirken, wobei Valerolacton entsteht, welches sich nun aber mit dem aromatischen Amin zu einem Pyrrolidon umsetzt. Es müssen also Valerolacton und Anilin unter Bildung von 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) aufeinander einwirken.

¹⁾ B. 40, 912 [1907]²⁾ A. 227, 104 [1885].³⁾ A. 256, 149 [1890].⁴⁾ M. 20, 717 [1899].

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage erhitzen wir ein Gemisch dieser Substanzen mehrere Stunden auf 220°. Es trat zunächst keine Reaktion ein. Dagegen verbanden sich die Komponenten sofort zu 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5), als dem Reaktionsgemisch Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff zugefügt wurde. Wurde an Stelle des Anilins *o*-Toluidin, *p*-Toluidin oder *m*-Nitro-anilin verwendet, so entstanden entsprechend 1-*o*-Tolyl-, 1-*p*-Tolyl- und 1-*m*-Nitrophenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5). Da die Reaktion recht glatt verläuft, so stellt sie einen sehr einfachen Weg zur Herstellung von am Stickstoff phenylierten Pyrrolidonen dar.

Wie erwähnt, geht die Reaktion nur bei Gegenwart von Brom- oder Chlorwasserstoff merkbar vor sich. Die beschleunigende Wirkung dieser Substanzen wird wohl am besten, wie folgt, erklärt: Nicht das Valerolacton, sondern nur die γ -Halogen-valeriansäure, welche bei Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Valerolacton entsteht, vermag mit den aromatischen Aminen zu reagieren. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird aber erst bei höheren Temperaturen (etwa 180°) genügend groß. Bei diesen Temperaturen ist zwar das Gleichgewicht

Valerolacton + Halogenwasserstoff \rightleftharpoons γ -Halogen-valeriansäure
sehr weit nach links verschoben, stellt sich aber rasch ein. Es ist dabei gleichgültig, ob man von der Halogen-valeriansäure selbst oder einem Gemisch von Valerolacton und Halogenwasserstoff ausgeht.

Versuche.

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5).

6.2 g Valerolacton, 8 g Anilin und 2.5 g Anilin-Chlorhydrat wurden im Ölbad langsam auf 210° erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Schmelze wurde mehreremal mit Ammoniak und Wasser abgedampft, um das Anilin zu vertreiben. Das Phenyl-methyl-pyrrolidon hinterblieb als öliges Rückstand. Er wurde in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Sdp. 319.5° korr. Ausbeute 67% der theoretisch möglichen Menge. Das Produkt zeigte die schon in einer früheren Abhandlung¹⁾ beschriebenen Eigenschaften.

1-*o*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5).

4.8 g Valerolacton wurden mit 10 g *o*-Toluidin-Chlorhydrat im Ölbad 1½ Stdn. auf 210° erwärmt. Die Aufarbeitung war dieselbe,

¹⁾ Emmert, B. 40, 915 [1907].

wie oben beschrieben. Ausbeute 4.8 g. Das neue Pyrrolidon bildet ein farbloses Öl, welches auch in Kältemischung nicht erstarrt. In seinen übrigen Eigenschaften steht es dem Phenyl-methyl-pyrrolidon sehr nahe. Sdp. 318° (korr.).

0.1869 g Sbst.: 0.5189 g CO₂, 0.1315 g H₂O. 0.1863 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 735 mm).

C₁₂H₁₅ON. Ber. C 76.14, H 7.99, N 7.41.
Gef. » 75.72, » 7.87, » 7.69.

1-*p*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5).

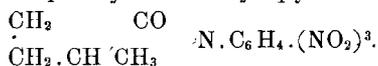
5 g Valerolacton und 10 g *p*-Toluidin-Chlorhydrat wurden in der gleichen Weise behandelt, wie dieses bei der Darstellung des Phenyl-methyl-pyrrolidons beschrieben ist. Das entstandene Pyrrolidon wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge unter 14 mm Druck bei 192° überging. Die gleiche Substanz erhielten wir durch Zusammenschmelzen von 14 g γ -Brom-valeriansäure und 17 g *p*-Toluidin.

Im Gegensatz zum *o*-Tolylderivat ist das 1-*p*-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper, der aus alkoholischer Lösung bei vorsichtigem Wasserzusatz in schönen Nadeln auskrystallisiert. Schmp. 82—83°.

0.1536 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 11.3 ccm N (17.5°, 739 mm).

C₁₂H₁₅ON. Ber. C 76.14, H 7.99, N 7.41.
Gef. » 76.17, » 7.92, » 7.38.

1-*m*-Nitrophenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5),



7.6 g Valerolacton und 10 g *m*-Nitro-anilin wurden zusammengeschmolzen und unter Einleiten von Chlorwasserstoff langsam auf 180° erhitzt. Nach 2-stündigem Erwärmen auf diese Temperatur wurde die Masse zweimal mit je 100 ccm verdünnter, warmer Salzsäure behandelt, um das Nitro-anilin der Hauptsache nach herauszulösen. Der schwarzbraune, ölige Rückstand wurde in möglichst wenig Alkohol aufgenommen und durch Wasserzusatz gefällt. Das Nitrophenyl-methyl-pyrrolidon schied sich zunächst ölig aus, erstarrte aber nach einiger Zeit krystallinisch. Durch Krystallisation aus Äther wurde die Substanz in schönen Nadelchen, die sich zu Büscheln vereinigen, erhalten. Auch aus der Salzsäure, welche zum Extrahieren des Nitro-anilins gebraucht worden war, krystallisierte nach mehr-tägigem Stehen eine geringe Menge des Pyrrolidons aus.

0.1951 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₃. Ber. C 59.97, H 5.50, N 12.73.

Gef. » 59.66, 5.21, » 12.85.

Das 1-*m* Nitrophenyl-2-methyl-pyrrolidon 5 schmilzt bei 54—56°. Es ist hellgelb, bedeutend weniger gefärbt, als das Nitro-anilin. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

25. Otto Diels: Azodicarbonsäure-ester als Mittel zur Einführung des Hydrazin-Restes in den aromatischen Kern.

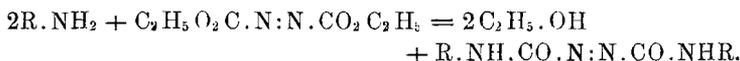
(I. Mitteilung: Azo-ester und β -Naphthylamin)¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

Bereits in der ersten Mitteilung über den Azodicarbonsäure-ester, C₂H₅O₂C.N:N.CO₂C₂H₅, haben seine Entdecker Curtius und Heydenreich²⁾ gezeigt, daß er von Ammoniak mit Leichtigkeit in das Amid der Azodicarbonsäure übergeführt wird.

Primäre und sekundäre Amine, z. B. Äthylamin oder Piperidin³⁾, wirken meistens ebenso glatt in demselben Sinne unter Bildung substituierter Azodicarbonamide ein:



Auch tertiäre Amine vermögen mit dem Azo-ester zu reagieren, wie ich gemeinsam mit M. Paquin⁴⁾ zeigen konnte. Dabei stellte sich heraus, daß sich die Basen an den Azoester unter Bildung eigenartiger Additionsprodukte anlagern. Die Struktur des Reaktionsproduktes mit *N*-Dimethyl-anilin, die kaum zweifelhaft sein kann:



darf für alle derartigen Additionsprodukte als typisch gelten, denn diese werden sämtlich durch Säuren so gespalten, daß nebeneinander

¹⁾ Einige Abschnitte der vorliegenden Untersuchung bilden den hauptsächlichlichen Inhalt der Inaugural-Dissertation von Fräulein Irmgard Back (Kiel, 1920). — Meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Erich Borgwardt spreche ich für seine eifrige und geschickte Hilfe meinen besten Dank aus.

²⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]; B. 27, 774 [1894].

³⁾ B. 44, 3018 [1911].

⁴⁾ B. 46, 2009 [1913].