

Analysenmethode.

Zur Analyse wurde der Rückstand im Kohlerohr nach dem Erkalten in einer CO_2 -Atmosphäre in ein besonders konstruiertes Wäagegläschen gebracht, das die Wägung der Substanz ohne Luftzutritt in trockner Kohlensäure gestattete. Eine 500 ccm fassende weithalsige Flasche mit Schliffstopfen, die etwa $\frac{1}{4}$ mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt war, wurde bereitgestellt, das Wäagegläschen mit der Substanz nach Lockerung des Deckels hineinfallen gelassen und die Flasche im selben Augenblick verschlossen. Die stark TiCl_2 -haltigen Präparate lösten sich meist unter Feuererscheinung, jedoch zunächst nicht vollständig; es bildete sich eine schwarze Suspension in einer grünen Lösung, die erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung ging unter schneller Entfärbung der Lösung durch Oxydation. Das Titan wurde darin mit Ammoniak als Dioxyhydrat gefällt und als TiO_2 gewogen. Im Filtrat wurde das Chlor als AgCl bestimmt. Bei vergleichenden Chlorbestimmungen durch Titration nach Volhard ohne vorhergehende Ausfällung der in fein dispersem kolloidalem Zustand in der sauren Lösung befindlichen Titansäure wurde festgestellt, daß infolge von Adsorptionswirkung für Chlor um 4—5% zu niedrige Werte gefunden werden.

Für die Untersuchung standen Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

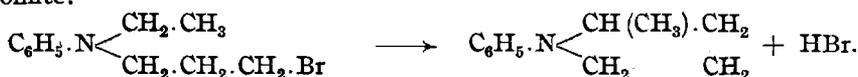
80. P. Wolff: Über halogen-alkylierte aromatische Amine und einen neuartigen Pyrrolidin-Ringschluß.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Januar 1925.)

In den Jahren 1917—1919 ist von J. v. Braun und seinen Mitarbeitern gezeigt worden, daß man an den Stickstoff sekundärer aromatischer Amine, wie z. B. *N*-Methyl-anilin, den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{.Br}$ und auf einem kleinen Umwege den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_3\text{.Br}$ angliedern kann. Die so entstehenden Basen, wie z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$, sind durchaus beständige, im Vakuum fast ohne Zersetzung siedende Flüssigkeiten.

Als ich vor kurzem die Darstellung einer weiteren Anzahl halogen-alkylierter aromatischer Basen nach der von J. v. Braun ausgearbeiteten Methode in Angriff nahm, stieß ich bei einem Stoff, der in seinem Bau mit dem vorhin erwähnten *N*-Methyl-*N*- γ -brompropyl-anilin die allergrößte Analogie aufweist, nämlich bei der entsprechenden *N*-Äthylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$, auf ein ganz überraschendes Verhalten. Während die entsprechende gechlorte Base sich fast ohne Zersetzung destillieren läßt, spaltet die gebromte Base schon beim einmaligen Überdestillieren den allergrößten Teil des Broms in Form von Bromwasserstoff ab und geht in eine Base $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ über, die sich als gesättigt erweist und die ich durch eine Reihe von Derivaten als das *N*-Phenyl- α -methyl-pyrrolidin charakterisieren konnte:



Es liegt hier demnach ein völlig neuartiger Pyrrolidin-Ringschluß vor, bei dem nicht wie bisher im allgemeinen beobachtet am Stickstoff, sondern zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Bildung des Ringes erfolgt. Man kann

wohl erwarten, daß auch Brompropyl-aniline mit zum Äthyl homologen Resten dieselbe Umwandlung zeigen werden, sodaß es vermutlich auf diesem Wege möglich sein wird, eine Reihe neuer Pyrrolidin-Abkömmlinge zu synthetisieren.

N-Äthyl-*N*- γ -chlorpropyl-anilin.

Im Anschluß an die Arbeitsmethode von J. v. Braun und G. Kirschbaum¹⁾ wurde versucht, zum Äthyl-brompropyl-anilin dadurch zu kommen, daß zuerst die Chlorverbindung isoliert wurde, um dann das Chlor durch Brom zu ersetzen. Wenn man *N*-Äthyl-anilin (4 Mol.) mit Trimethylenbromid (6 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt sich das leicht flüssige, gelbe Öl bald in eine rötlich gefärbte, viel zähere Masse, ohne daß die Reaktion zunächst einen stürmischen Verlauf zeigt. Merkwürdigerweise tritt gewöhnlich nach etwa 5 Stdn. ein ungemein heftiges Aufsieden der Masse ein, das nach einer Privatmitteilung von J. v. Braun gelegentlich auch in analoger Weise beim Arbeiten mit Äthylenbromid und sekundären aromatischen Basen beobachtet worden war. Man kann diese für die Endausbeute an der halogen-haltigen Base ungünstige Erscheinung dadurch vermeiden, daß man an Stelle des chemisch reinen Äthyl-anilins ein technisches, mit Diäthyl-anilin verunreinigtes Produkt verwendet, worin augenscheinlich die tertiäre Base als Verdünnungsmittel dient. Nach 12-stdg. Erwärmen wird die sehr zähe Reaktionsmasse in 2 Gew.-Tln. konz. Salzsäure gelöst, und von kleinen Mengen Trimethylenbromids durch Ausäthern befreit; die Base wird durch vorsichtige Alkalizugabe in Freiheit gesetzt, in Äther gelöst und dieser abdestilliert; dann löst man die Base wieder in HCl und erwärmt nochmals mehrere Stunden auf dem Wasserbade, wobei die Umsetzung: $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + HCl = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl + HBr$ stattfindet. Man macht alkalisch, äthert aus und fraktioniert im Vakuum, wobei unter 13 mm bis 110° Äthyl-anilin, bis 155° Äthylchlorpropyl-anilin und dann unter schneller Temperatursteigerung um 230° das durch doppelseitige Reaktion des Trimethylenbromids entstandene *symm.* Diphenyl-diäthyl-trimethylen-diamin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ ²⁾, übergeht. Beim nochmaligen Fraktionieren verflüchtigt sich die gechlorte Base im wesentlichen bei 146–150° (13 mm) als hellgelbes Öl von schwachem Geruch und erweist sich als nahezu rein (ber. C 66.80, H 8.15, Cl 17.96; gef. C 67.89, H 9.04, Cl 16.11). Ihre Salze und sonstigen Derivate sind alle sehr wenig krystallisationsfreudig. Die Ausbeute beträgt 25 %, die der tertiären Base 60 %.

N-Phenyl- α -methyl-pyrrolidin.

Wenn man die gechlorte Base wie früher in ähnlichen Fällen zwecks Ersatz des Chlors durch Brom 10 Stdn. mit rauchender Bromwasserstoffsäure erwärmt, alkalisch macht, ausäthert und destilliert, so verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines glasigen, braunroten Rückstandes bei ca. 140° (13 mm) und beim nochmaligen Destillieren bei 125–133° eine leicht flüssige und ganz wenig Halogen enthaltende Base, die zur Entfernung der letzten Reste Halogen einige Stunden mit überschüssigem Anilin erwärmt wurde. Sie ging dann unter 13 mm konstant bei 126–128° über, zeigte die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}N$, besaß den typischen Geruch des Phenyl-methyl-pyrrolidins und wies auch in den Derivaten (z. B. dem Pikrat vom Schmp.

¹⁾ B. 52, 1716 [1919].

²⁾ vergl. Fröhlich, B. 40, 764 [1907].

108⁰, dem Zinndoppelsalz vom Schmp. 107⁰) völlige Identität mit dieser Base auf³).

0.1808 g Subst.: 0.5449 g CO₂, 0.1498 g H₂O.

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.93, H 9.37. Gef. C 82.19, H 9.26.

Das bisher noch nicht beschriebene Jodmethylat bildet sich sehr leicht bei Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade; es schmilzt unter Zersetzung bei 159⁰.

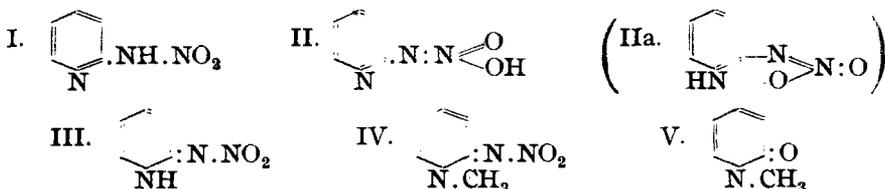
0.1434 g Subst.: 0.1113 g AgJ — C₁₂H₁₈NJ. Ber. J 41.89. Gef. J 41.95.

Entsprechend dem Verhalten des Jodmethylats des Phenyl-piperidins⁴) wird dieses quartäre Jodid nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren der entsprechenden quartären Base in reines *N*-Phenyl- α -methyl-pyrrolidin zurückverwandelt, ohne daß auch nur spurenweise eine Aufspaltung des Ringes erfolgt.

81. A. E. Tschitschibabin und G. P. Menschikow: Über die Alkylierung des α -Pyridyl-nitramids, I: Eine neue, der Kishner-Wolffschen analoge Reaktion.

(Eingegangen am 8. Januar 1925.)

Für das α -Pyridyl-nitramid¹) kann man die Existenz der drei tautomeren Formen I, II und III erwarten:



In unserem Laboratorium wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen, in der Absicht, alkylierte Derivate aller möglichen Formen des α -Pyridyl-nitramids, und vor allem der Form II (Isonitroverbindung), zu erhalten. Nachdem vorläufige Versuche einer direkten Ätherifikation des Pyridyl-nitramids mit Methylalkohol mißglückt waren, wurden von uns Alkylierungsversuche von Alkalimetallsalzen des Pyridyl-nitramids, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die der Formel II entsprechende Struktur haben, in wäßrigen Lösungen mit Alkylsulfaten oder mit Alkalisalzen von Alkylschwefelsäuren ausgeführt. Diese Versuche führten zwar mit guten Ausbeuten zur Gewinnung von Alkylderivaten, die, wie z. B. IV, jedoch nicht der Isonitroverbindung II, sondern der Pyridon-nitroimid-Form III entsprechen²). Die angenommene Struktur dieses Methylderivates wird bereits durch die Identität mit derjenigen Substanz bewiesen, die der eine von uns und R. A. Konowalowa durch direkte Nitrierung des *N*-Methyl-

³) vergl. Scholz und Friehmelt, B. 32, 850 [1899] Markwalder, J. pr. [2] 75, 355 [1907] J. v. Braun, B. 42, 4548 [1909].

⁴) vergl. J. v. Braun, B. 40, 3921 [1907].

¹) Tschitschibabin, Rasorenow, ZR. 47, 1291 [1915].

²) Es kann sein, daß sich dabei zuerst der Methyläther der Isonitroverbindung II bildet, welcher sich dann aber — vielleicht unter Zwischenbildung des der Formel IIa entsprechenden Betains — in das *N*-Methyl- α -pyridon-nitroimid IV umwandelt.