

Das Pikrat erhält man durch Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten. Abgeplattete Nadeln aus Alkohol. Schmp. 138—139°.

2.977 mg Sbst.: 0.405 ccm N (17.5°, 738 mm).

$C_9H_{19}N$ ,  $C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 15.14. Gef. N 15.30.

Das Chloroplatinat erhält man aus wäßr. Lösung in orangefarbenen Prismen, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Schmp. 138—140°.

0.0822 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

$(C_9H_{19}N)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.19. Gef. Pt 28.46.

Sdp. des 1-Methyl-2-*n*-butyl-pyrrolidins 170°, Schmp. seines Pikrates 114°.

### 323. G. Menschikoff: Über die Synthese eines neuen heterocyclischen, aus zwei kondensierten Pyrrolidinringen aufgebauten Ringsystems.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau<sup>1</sup>].  
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Verschiedene Beobachtungen, auf die ich später ausführlich zurückkommen werde, haben mich zu der Vermutung geführt, daß dem Molekül des Heliotridans<sup>2</sup>) ein neues bicyclisches, carbazi-kondensiertes System aus 2 Pyrrolidinringen (I) zugrunde liegt.

Da nun Körper dieser Struktur bisher noch nicht beschrieben worden sind, war es von Interesse, dieses Ringsystem synthetisch aufzubauen.

A. W. Hofmann<sup>3</sup>) hat bekanntlich gefunden, daß das Coniin beim Behandeln mit Natriumhypobromit ein *N*-Brom-amin gibt, das beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in eine bicyclische tertiäre Base übergeht. Die Konstitution dieser Verbindung ist später von Löffler<sup>4</sup>) aufgeklärt worden, der nach diesem Verfahren auch andere cyclische Basen (mit 5-gliedrigem Kern) aufgebaut hat.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich durch Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf 2-Isobutyl-pyrrolidin (II) ein *N*-Bromamin dargestellt, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in eine gesättigte Base von tertiärem Charakter mit der Zusammensetzung  $C_8H_{15}N$  überging<sup>5</sup>).

Auf Grund ihrer Eigenschaften schreibe ich der Verbindung die Struktur III zu, die mir als die einzig mögliche erscheint und schlage für dieses carbazi-kondensierte, bicyclische System in Analogie zum Chinolizin die Bezeichnung Pyrrolizidin vor.

Beim Hofmannschen Abbau des von mir erhaltenen 2-Methyl-pyrrolizidins blieb der methylierte Kern ungespalten; denn die hydrierte *des*-Base war mit dem 1-Methyl-2-isobutyl-pyrrolidin nicht identisch, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn der methylierte Kern geöffnet worden

<sup>1</sup>) Abteilungs-Vorsteher A. Orechhoff.

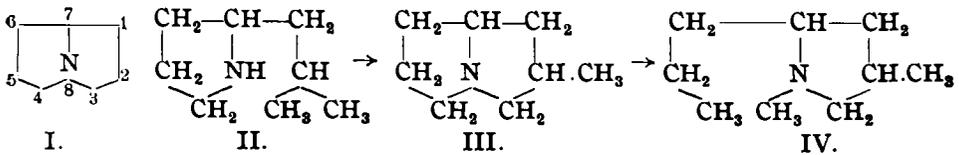
<sup>2</sup>) B. 66, 875 [1933].

<sup>3</sup>) B. 18, 109 [1885].

<sup>4</sup>) B. 42, 3427 [1909]; 48, 2035 [1910].

<sup>5</sup>) Der Versuch, eine analoge Reaktion mit 2-*n*-Butyl-pyrrolidin durchzuführen, führte zur völligen Verharzung der verwendeten Base.

wäre. Wenn man nun die Möglichkeit der Bildung eines 7-Rings beim Hofmannschen Abbau als wenig wahrscheinlich außer acht läßt, so muß die hydrierte *des*-Base 1.4-Dimethyl-2-*n*-propyl-pyrrolidin (IV) darstellen.



Ein Vergleich des so erhaltenen 1.4-Dimethyl-2-*n*-propyl-pyrrolidins mit dem entsprechenden Abbauprodukt des Heliotridans (*d, l*-Dihydro-*des*-*N*-methyl-heliotridan) zeigte nun, daß diese beiden Körper nicht identisch sind. Dem Heliotridan selbst kommt also die Konstitution eines 2-Methyl-pyrrolidins sicher nicht zu.

Die Synthese weiterer Pyrrolizidin-Derivate behalte ich mir vor.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Methyl-pyrrolizidin.

10 g Brom wurden unter Eiskühlung in 100 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst. Die auf  $-5^{\circ}$  abgekühlte Lösung wurde im Scheidetrichter mit 3 g 2-Isobutyl-pyrrolidin versetzt. Das Gemisch wurde 1 Min. energisch geschüttelt und das sich in Form eines gelben, schweren Öls absetzende Brom-amin sofort tropfenweise zu 20 g konz. Schwefelsäure gefügt (das Eintropfen des Brom-amins in die Schwefelsäure muß sofort erfolgen, ohne die völlige Ausfällung des Brom-amins abzuwarten, da dieses häufig verpufft, bevor es sich völlig am Boden des Scheidetrichters gesammelt hat).

Die Lösung des Brom-amins in Schwefelsäure wurde 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade und schließlich 45 Min. im Ölbad auf  $135-140^{\circ}$  erhitzt, wobei sich Bromwasserstoff entwickelte. Die dunkel verfärbte Lösung wurde abgekühlt, in kaltes Wasser gegossen und mit 40-proz. Natronlauge gesättigt. Die ölig abgeschiedene Base wurde mit Wasserdampf destilliert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Ätzkali und Abdampfen des Äthers unter Verwendung eines Dephlegmators, wie in allen folgenden Versuchen, wurde das verbliebene Öl in das Pikrat verwandelt, das aus Alkohol in Nadelchen krystallisierte, die in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich waren und bei  $182-184^{\circ}$  schmolzen. Aus 4 auf diese Weise durchgeführten Versuchen (d. h. aus 12 g 2-Isobutyl-pyrrolidin) wurden 11.4 g reines Pikrat erhalten.

2.474 mg Sbst.: 0.339 ccm N ( $11^{\circ}$ , 737.5 mm).

$C_8H_{15}N$ ,  $C_8H_3O_7N_3$ . Ber. N 15.82. Gef. N 15.80.

Die freie Base wurde aus dem Pikrat durch einen geringen Überschuß von 2-*n*. Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf destilliert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Ätzkali und Abdampfen des Äthers wurde das Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Ausbeute 3.2 g eines farblosen, in Wasser schwer löslichen Öls vom Sdp. 162—163°.

0.1007, 0.1059 g Sbst.: 0.2822, 0.2969 g CO<sub>2</sub>, 0.1082, 0.1153 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N. Ber. C 76.72, H 12.08.

Gef. „ 76.45, 76.45, „ 12.02, 12.18.

Die erhaltene Base entfärbt Permanganat in 10-proz. Schwefelsäure nicht. Salpetrige Säure ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung.

Jodmethylat: 2.5 g Base wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und zur Lösung 4 g Methyljodid zugegeben; dabei erwärmte sich das Gemisch beträchtlich. Nach 30 Min. langem Kochen unter Rückfluß wurde der größte Teil des Methylalkohols abgedampft und dem Rückstand absol. Äther zugesetzt, wobei sich das Jodmethylat in Form von in Wasser und Alkohol löslichen, kleinen Prismen abschied, die ohne Zers. bei 225—226° schmolzen. Ausbeute 4.1 g.

0.2751 g Sbst.: 10.2 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 47.52. Gef. J 47.04.

#### *des-N*-Methyl-2-methyl-pyrrolizidin.

3.5 g Jodmethylat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Silberoxyd (aus 2.5 g Silbernitrat) versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde die Lösung vom Silberjodid abfiltriert und auf dem Wasserbade im Vakuum (20 mm) eingedampft.

Sobald das Wasser abgedampft war, begann bereits auf dem kochenden Wasserbade ein in Wasser unlösliches Öl überzugehen. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das verbliebene Öl wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Ausbeute 1.2 g eines farblosen Öls vom Sdp. 164—166°.

0.1331 g Sbst.: 0.3776 g CO<sub>2</sub>, 0.1481 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 77.59, H 12.32. Gef. C 77.36, H 12.45.

#### Dihydro-*des-N*-methyl-2-methyl-pyrrolizidin.

1 g der *des*-Base wurde in 30 ccm 1-proz. Salzsäure gelöst, mit dem Adamsschen Katalysator (aus 0.3 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) versetzt und bei geringem Überdruck in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 1 Stde. waren ungefähr 150 ccm Wasserstoff absorbiert, worauf die Absorption aufhörte. Die Lösung wurde vom Platin abfiltriert, mit 40-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Ätzkali und Abdampfen des Äthers wurde das Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert. Ausbeute 0.8 g eines in Wasser schwer löslichen Öls vom Sdp. 165—167°. Die Base reduziert Permanganat in 10-proz. Schwefelsäure nicht.

0.1002, 0.0917 g Sbst.: 0.2818, 0.2563 g CO<sub>2</sub>, 0.1227, 0.1098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 76.49, H 13.56.

Gef. „ 76.68, 76.21, „ 13.70, 13.40.

Das Pikrat erhält man mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung. Es krystallisiert aus Alkohol in federartigen Nadeln vom Schmp. 174—175°, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

2.551 mg Sbst.: 0.333 ccm N (11.5°, 744 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 15.14. Gef. N 15.17.