

Tafel. Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Sdp./Torr	% Ausbeute	% C (ber.)	% C (gef.)	% H (ber.)	% H (gef.)	% Si (ber.)	% Si (gef.)
Dimethyl-diphenoxy-silan, C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Si (244.3) .....	160–161°/19	69	68.8	68.7	6.6	6.6	11.5	11.4
Dimethyl-di- <i>o</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) .....	165–167°/10	59	70.6	70.6	7.4	7.4	10.3	10.4
Dimethyl-di- <i>m</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) .....	165–166°/11	67	70.6	70.3	7.4	7.5	10.3	10.3
Dimethyl-di- <i>p</i> -kresoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (272.4) .....	181–182°/16	70	70.6	70.4	7.4	7.5	10.3	10.4
Dimethyl-dithymoxy-silan, C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Si (356.5) .....	203–204°/15	72	74.1	73.8	9.1	9.1	7.9	7.9
Dimethyl-diguajacoxy-silan, C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si (304.4) .....	195–198°/20	81	63.1	63.2	6.6	6.6	9.2	9.2
Dimethyl-di- $\alpha$ -naphthoxy-silan, C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (344.4) .....	255–260°/11	71	76.7	76.7	5.9	5.8	8.2	8.3

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen zwischen Dimethyl-diäthoxy-silan und Phenolen wurden in folgender Weise ausgeführt: Ein Gemisch von 0.1 Mol Dimethyl-diäthoxy-silan und 0.3 Mol des betreffenden Phenols wurde mit 0.1 g metallischem Natrium versetzt und in einem mit einem Aufsatz versehenen Kolben erhitzt, so daß das Natrium sich löste und der gebildete Äthylalkohol nebst etwas Dimethyl-diäthoxy-silan abdestillierte. Nach dem Aufhören der Äthylalkoholbildung wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck destilliert, wobei zuerst etwas Dimethyl-diäthoxy-silan, dann unverbrauchtes Phenol und schließlich das gewünschte Umsetzungsprodukt übergingen.

## 228. Otto Dann und Werner Dimmling: *N*-substituierte 2.5-Dimethyl-pyrrole und -pyrrolidine (Über 1.4-Diketone, II. Mitteil.\*)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 4. Juni 1953)

1.4-Diketo-Verbindungen werden mit primären Mono- und Diaminen zu Pyrrolen umgesetzt, die sich bei 50–70° i. Ggw. von Platin in Eisessig unter Normaldruck gut zu Pyrrolidinen hydrieren lassen.

Im Zuge unserer Arbeiten über 1.4-Diketone<sup>1)</sup> suchten wir nach einer Möglichkeit, um aus öligen, nicht destillierbaren Reaktionsgemischen 1.4-Diketo-Verbindungen in Form kristallisierter Derivate abtrennen zu können. Dafür kam die Umsetzung der 1.4-Diketo-Verbindungen mit primären Aminen zu *N*-substituierten Pyrrolen in Betracht, welche von L. Knorr<sup>2)</sup> und von C. Paal und Mitarbb.<sup>3)</sup> entdeckt worden ist. Besonders das gut reagierende

\*) I. Mitteil.: Chem. Ber. **85**, 457 [1952].

<sup>1)</sup> O. Dann, H. Distler u. H. Merkel, Chem. Ber. **85**, 457 [1952].

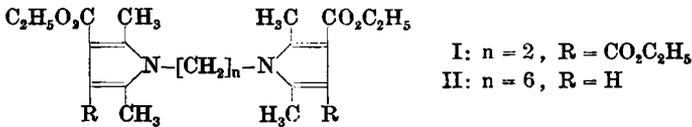
<sup>2)</sup> L. Knorr, Ber. dtch. chem. Ges. **17**, 2869 [1884]; **18**, 299 u. 1558 [1885]; Liebig's Ann. Chem. **286**, 290 [1886].

<sup>3)</sup> C. Paal, Ber. dtch. chem. Ges. **18**, 367, 2251, 2591 [1885]; **19**, 558, 3156 [1886].

Acetylaceton ist immer wieder herangezogen worden<sup>4)</sup>, welches sich bei der von W. S. Bishop<sup>5)</sup> angegebenen Arbeitsweise quantitativ mit Mono- und Diaminen umsetzt.

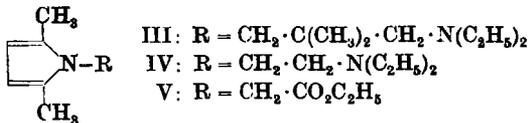
Wegen des zu erwartenden hohen Schmelzpunktes und der zu erwartenden Schwerlöslichkeit interessierten wir uns für die Umsetzungen mit dem käuflichen Äthylendiamin und dem Hexamethyldiamin.

Diacetbernsteinsäureester liefert mit Äthylendiamin in kochendem Äthanol die wohlkristallisierte, bei 193° schmelzende Verbindung I in einer Rohausbeute von 85% d.Th., jedoch sinkt bereits mit dem rohen Acetylacetonessigester<sup>1)</sup> und Hexamethyldiamin die Menge an II auf 32% d.Th., während mit Äthylendiamin nur mehr Spuren sich bilden. Mit dem Dibutyrylbernsteinsäureester gar wird unter den angewandten Bedingungen weder mit Hexamethyldiamin noch mit Äthylendiamin ein kristallisiertes Reaktionsprodukt erhalten.



Nach diesen Erfahrungen scheint die Reaktion mit primären Aminen nicht geeignet zum generellen Nachweis von 1.4-Diketo-Verbindungen.

Das gut zugänglich gewordene Acetylaceton<sup>1)</sup> hat uns weiter dazu verleitet, noch einige pharmakologisch prüfenswerte Amine herzustellen. Mit 3-Diäthylamino-2.2-dimethyl-propylamin entstand die ölige Verbindung III und mit *N,N*-Diäthyl-äthylendiamin die ölige Verbindung IV.



Das 1-[ $\beta$ -Dimethylamino-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol haben O. Klamerth u. W. Kutschner<sup>6)</sup> kürzlich auf einem anderen Wege dargestellt; es besitzt sehr schwache Antihistaminwirkung<sup>6)</sup>. Das 1-[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol (IV) besitzt am isolierten Meerschweinendarm ebenfalls eine außerordentlich schwache Antihistaminwirkung, welche erst mit der tausendfachen Menge der Histamin-Dosis deutlich wird; den isolierten Kaninchen-Uterus erregt IV mit 1 mg/50 ccm Badflüssigkeit wie Histamin mit 0.02 mg/50 ccm<sup>7)</sup>.

Die Umsetzungsmöglichkeit des Acetylacetonens mit  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>8)</sup> haben wir mit Glykokoll erprobt: dessen Äthylester setzt sich leicht um zu V<sup>9)</sup>; die Verwendung der freien Säure erfordert wegen der Unbeständigkeit

<sup>4)</sup> St. J. Hazlewood, G. K. Hughes u. F. Lions, C. 1938 I, 2876 (J. Proc. Roy. Soc., New South Wales 71, 92 [1937]); H. Gilman, C. G. Stuckwisch u. J. F. Nobis, J. Amer. chem. Soc. 68, 326 [1946]; Ng. Ph. Buu-Hoi, J. chem. Soc. London 1949, 2882. <sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 67, 2261 [1945]. <sup>6)</sup> Chem. Ber. 85, 444 [1952].

<sup>7)</sup> Für diese Untersuchungen danken wir den pharmakologischen Laboratorien der Fa. Hoffmann-La Roche.

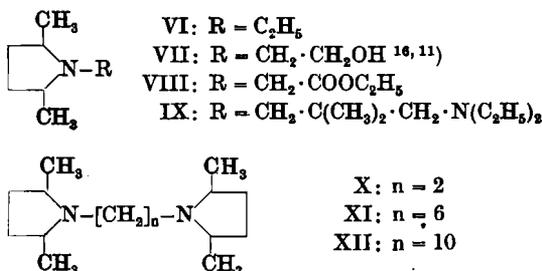
<sup>8)</sup> Auf Veranlassung von Herrn Dr. F. Schönhöfer wurde Acetylaceton in der Univ.-Hautklinik Köln (Dir. Prof. Dr. J. Vonkennel) bei Psoriasis erprobt und als unwirksam befunden.

<sup>9)</sup> Das 1-Carboxymethyl-2.5-dimethyl-pyrrol wurde von E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 438 [1901], durch Verseifung des von ihm nicht näher beschriebenen Esters erhalten.

des Reaktionsproduktes<sup>9)</sup> Bedingungen, wie sie von C. Paal<sup>3)</sup> beim  $\alpha$ -Phenacylacetessigester und von L. Knorr<sup>2)</sup> beim Diacetbernsteinsäureester beschrieben wurden.

Bei der Hydrierung von Pyrrolen zu Pyrrolidinen befriedigen die Ausbeuten mit Raney-Nickel als Katalysator auch bei extremen Bedingungen durchaus nicht immer<sup>10,5,11,12)</sup>. Die Hydrierung mit dem hochaktiven Platinkontakt nach Adams-Shriner in Eisessig<sup>13)</sup> behebt die früheren Unzulänglichkeiten<sup>14)</sup> größtenteils. Als sehr vorteilhaft hat sich in unseren Versuchen mit Platinkontakt in Eisessig eine Hydriertemperatur von 50–70° herausgestellt.

Trotzdem gelingt es auch unter diesen Versuchsbedingungen nicht, das 1.1'-Biphenylenbis-[2.5-dimethyl-pyrrol]<sup>9)</sup> zu hydrieren, wohl aber das 2.5-Dimethyl-1-[*p*-carbäthoxyphenyl]-pyrrol<sup>15)</sup>. Diese Hydrierungsart hat ferner die anderen nachstehend aufgeführten Pyrrolidine VI–XII leicht zugänglich gemacht und wird sich zweifellos bei derartigen Hydrierungen auch künftighin bewähren.



Das blutdrucksenkende Jodmethylat von VI erreicht nicht die ganglionär lähmende Wirksamkeit des Tetraäthylammoniumbromids<sup>7)</sup>.

Die Jodmethylate der Verbindungen X–XII wirken durchwegs schwächer<sup>7)</sup> als die bekannten aliphatischen Vergleichsverbindungen (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gleicher Gliederzahl<sup>17)</sup>; für die curariformen Verbindungen n=10 beträgt das Verhältnis der „head-drop-dosis“ am Kaninchen 0.5 mg/kg gegenüber 0.14 mg/kg<sup>7)</sup>.

Dem Fonds der Chemie sei für eine Studienbeihilfe gedankt.

<sup>10)</sup> H. Adkins und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **52**, 4349 [1930], **58**, 709 [1936], **61**, 1104 [1939].

<sup>11)</sup> W. B. Reid jr., J. B. Wright, H. G. Kolloff u. J. H. Hunter, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3100 [1948].

<sup>12)</sup> C. A. **44**, 6440 h [1950] (Amer. Pat. 2497839).

<sup>13)</sup> L. H. Andrews u. S. M. McElvain, J. Amer. chem. Soc. **51**, 889 [1929]; L. C. Craig u. R. M. Hixon, J. Amer. chem. Soc. **52**, 806 [1930], **53**, 188 [1931]; M. de Jong u. J. P. Wibaut, C. **1930** I, 2249 (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 237 [1930]); E. Ochiai u. K. Tsuda, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1011 [1934].

<sup>14)</sup> R. Willstätter u. D. Hatt, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1477 [1912]; K. Hess, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 3120 [1913]; R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 125 [1921].

<sup>15)</sup> St. J. Hazlewood und Mitarbb.<sup>4)</sup>, C. A. **43**, 690 g [1949] (Amer. Pat. 2448408).

<sup>16)</sup> J. v. Braun, O. Braunsdorf u. K. Räth, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1666 [1922]; C. A. **44**, 2573 g [1950] (Amer. Pat. 2483998), **46**, 143 g [1952] (Amer. Pat. 2552502).

<sup>17)</sup> R. B. Barlow u. H. R. Ing, Nature [London] **161**, 718 [1948]; W. D. M. Paton u. E. J. Zaimis, ebenda.

Beschreibung der Versuche<sup>18)</sup>

1.1'-Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbon säure-(3.4)-diäthylester] (I): Ein Gemisch von 13.5 g Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Rohprodukt, Schmp. etwa 90°), 1.5 g wasserfreiem Äthylendiamin und 20 cm Äthanol wurde 2 1/2 Stdn. im siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei langsam Kristallabscheidung auftrat. Aus der erkalteten Lösung ließen sich 11.3 g (85.5% d.Th.) schwach gelbe Kristalle abfiltrieren, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol + Wasser (5:1) 10 g (76% d.Th.) schwach gelbstichige, verfilzte Nadeln vom Schmp. 191.5–193° ergaben.

$C_{26}H_{36}O_8N_2$  (504.6) Ber. N 5.55 Gef. N 5.63

1.1'-Hexamethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (II): Ein Gemisch von 11 g des Rohproduktes von  $\alpha$ -Acetonyl-acetessigester<sup>1)</sup>, 7 g Hexamethyldiamin und 10 cm Äthanol ergab nach 3 1/2 stdg. Erhitzen 8.0 g (32% d.Th.) eines feinen Kristallpulvers, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 140–141.5° schmolz.

$C_{24}H_{36}O_4N_2$  (416.6) Ber. N 6.73 Gef. N 6.87

2.5-Dimethyl-1-[ $\gamma$ -diäthylamino- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-propyl]-pyrrol (III): Ein Gemisch von 14 g 3-Diäthylamino-2.2-dimethyl-propylamin<sup>19)</sup> und 14 g Acetonylacetone wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter leichter Braunfärbung trat dabei Wasserabspaltung auf. Das Reaktionsgemisch wurde dann in etwa 400 cm Wasser eingegossen und die Ölschicht ausgeäthert. Der getrocknete Ätherrückstand ergab bei der Destillation i. Vak. neben 2.5 g Vorlauf von noch nicht umgesetztem Amin (Sdp.<sub>2.5</sub> 72°) 10.2 g (49% d.Th.) einer schwach gelben Flüssigkeit vom Sdp.<sub>3</sub> 147–149°,  $n_D^{25}$  1.4922. Im Kolben hinterblieb ein Rückstand von etwa 4 g als zähes, dunkelbraunes Harz.

$C_{15}H_{28}N_2$  (236.4) Ber. N 11.85 Gef. N 11.72

2.5-Dimethyl-1-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-pyrrol (IV): 6.7 g über Bariumoxyd gut getrocknetes und frisch destilliertes *N,N*-Diäthyl-äthylendiamin reagierten mit 7 g Acetonylacetone sofort unter ziemlich starker Wärmeentwicklung und Abspaltung von Wasser. Nach 4 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben. Es ergaben sich 8.8 g (79% d.Th.) einer schwach gelbstichigen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 125–128°,  $n_D^{20}$  1.4892. Ganz reines Produkt war nach Einschmelzen in Glasampullen einige Monate haltbar. Bei geringem Luftzutritt erfolgte nach einigen Tagen bereits Braunfärbung und langsame Abscheidung brauner Öltröpfchen.

$C_{12}H_{22}N_2$  (194.3) Ber. N 14.42 Gef. N 14.14

Jodmethylat: Bei Zugabe von 2 g Methyljodid zur Lösung von 1.5 g IV in 3 cm Aceton schieden sich unter auftretender Erwärmung 2.5 g (96.5% d.Th.) Jodmethylat vom Schmp. 176–176.5° ab. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die farblosen Kristalle bei 180–181.2°.

$C_{13}H_{25}N_2J$  (336.3) Ber. C 46.43 H 7.50 Gef. C 46.27 H 7.36

2.5-Dimethyl-1-carbäthoxymethyl-pyrrol (V): Aus 7 g Glykokollesterhydrochlorid, 4 g wasserfreiem Natriumacetat, 6 g Acetonylacetone und 10 cm Äthanol erhielt man nach 3 stdg. Kochen unter Rückfluß 6.2 g (65% d.Th.) V als schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 127–129°,  $n_D^{20}$  1.4866.

$C_{10}H_{15}O_2N$  (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 Gef. C 66.55 H 8.15

2.5-Dimethyl-1-äthyl-pyrrolidin (VI): 10 g 2.5-Dimethyl-1-äthyl-pyrrol<sup>20)</sup> wurden in 100–120 cm Eisessig gelöst und bei Gegenwart von ca. 200 mg braunem Platinoxyd bei 60° Flüssigkeitstemperatur innerhalb von 3–4 Stdn. hydriert. Hierauf wurde das Lösungsmittel soweit als möglich im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand in überschüssige, 10-proz. Natronlauge eingegossen und die Ölschicht mit Äther extrahiert.

<sup>18)</sup> Die Schmelzpunkte wurden bis 220° im Thiele-Apparat, über 220° im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

<sup>19)</sup> Dieses Amin wurde uns freundlicherweise von der Firma Hoffmann-La Roche zur Verfügung gestellt. <sup>20)</sup> St. J. Hazlewood und Mitarbb. 4).

Nach Trocknen der ätherischen Lösung und Verjagen des Äthers ergab die Destillation 6 g (58% d.Th.) einer farblosen, stark ammoniakalisch riechenden Flüssigkeit vom Sdp.<sub>180</sub> 80–87°,  $n_D^{18}$  1.4357.

$C_8H_{11}N$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.95

Jodmethylat: 2.0 g VI ergaben, in 5 ccm Aceton gelöst und mit 3 g Methyljodid versetzt, 4 g (95% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 285°. Nach dem Umkristallisieren aus Butanol und Umfällen mit Methanol-Äther erhielt man das schwach gelbstichige Jodmethylat vom Schmp. etwa 290°, der von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt.

$C_9H_{20}NJ$  (269.2) Ber. N 5.20 Gef. N 5.12

2.5-Dimethyl-1-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-pyrrolidin (VII)<sup>14,16</sup>: 30 g 2.5-Dimethyl-1-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-pyrrol wurden in 130 ccm Eisessig mit Zusatz von 500 mg braunem Platinoxid bei 60° innerhalb von 14 Stdn. hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Die Destillation i.Vak. ergab 27.5 g (90% d.Th.) VII als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>70</sub> 125–128°,  $n_D^{18.5}$  1.4616.

$C_8H_{17}ON$  (143.2) Ber. N 9.78 Gef. N 9.61

2.5-Dimethyl-1-carbäthoxymethyl-pyrrolidin (VIII): 2.7 g V ergaben bei der Hydrierung unter den oben beschriebenen Bedingungen 1.5 g (54% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die im Kugelrohr unter 12 Torr bei 100–135° Luftbadtemperatur destillierte;  $n_D^{22.5}$  1.4418.

$C_{10}H_{16}O_2N$  (185.3) Ber. N 7.56 Gef. N 7.54

2.5-Dimethyl-1-[ $\gamma$ -diäthylamino- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-propyl]-pyrrolidin (IX): Aus 3.7 g III, gelöst in 80 ccm Eisessig und versetzt mit 120 mg Platinoxid, erhielt man unter den obigen Bedingungen der Hydrierung und Aufarbeitung 2.6 g IX (69% d.Th.) als farblose bis schwach gelbstichige Flüssigkeit, die im Kugelrohr bei 140–160° Luftbadtemperatur bei 20 Torr überdestillierte;  $n_D^{21}$  1.4580.

$C_{15}H_{32}N_2$  (240.4) Ber. N 11.65 Gef. N 11.79

Pikrat: Aus dem Gemisch von 0.7 g IX, 10 ccm gesättigter, absolut alkoholischer Pikrinsäure-Lösung und 10 ccm absol. Äthanol fielen nach wenigen Minuten beim Reiben der Glaswandung 0.7 g (51% d.Th.) des Pikrats als gelbes Pulver vom Schmp. 183 bis 184°, das, aus viel Äthanol + Aceton (1:1) umkristallisiert, den Schmp. 186–187.5° zeigte.

$C_{15}H_{32}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (469.5) Ber. N 14.92 Gef. N 15.18

Salz mit Naphthalin-disulfonsäure-(1.5): Überschüssige, konzentriert wäßrige Lösung von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) löste das ölige IX glatt unter ziemlich starker Erwärmung; nach 5–10 Min. fiel beim Reiben der Glaswandung ein farbloses Kristallpulver, das nach dem Umlösen aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 288° ergab.

$C_{25}H_{40}O_6N_2S_2$  (528.7) Ber. N 5.30 Gef. N 5.10

1.1'-Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrolidin] (X)<sup>5</sup>: 2.0 g 1.1'-Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol] wurden in 60–80 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 150 mg schwarzem Platinoxid bei 60° Flüssigkeitstemperatur sehr langsam im Verlauf von etwa 8 Stdn. hydriert. Nach Vertreiben des Eisessigs i.Vak. destillierten bei einer Luftbadtemperatur von 100–120° unter 10 Torr im Kugelrohr 1.7 g (83% d.Th.) X als farblose Flüssigkeit.

Bis-jodmethylat: 1.7 g X wurden in 6 ccm Aceton gelöst und mit 2.5 g Methyljodid versetzt. Das Bis-jodmethylat schied sich in farblosen Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Butanol bei 206–207° schmolzen.

$C_{16}H_{34}N_2J_2$  (508.3) Ber. N 5.51 Gef. N 5.43

1.1'-Hexamethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrolidin] (XI): 10 g 1.1'-Hexamethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol]<sup>5</sup> ließen sich, in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 250 mg braunem Platinoxid versetzt, bei 70° glatt innerhalb von 2 Stdn. hydrieren. Die oben beschriebene Aufarbeitung lieferte bei der Destillation im Kugelrohr unter 10 Torr und bei 120–135° Luftbadtemperatur 7.7 g (75% d.Th.) XI als einheitliche, farblose Flüssigkeit mit schwach ammoniakalischem Geruch vom  $n_D^{18}$  1.4696.

$C_{15}H_{36}N_2$  (280.5) Ber. N 9.99 Gef. N 10.06

**Bis-jodmethylat:** Zur Lösung von 7.4 g XI in 22 ccm Aceton wurden 5 g Methyljodid zugegeben. Die Kristallabscheidung begann nach 5–10 Min. und war mit so starker Erwärmung begleitet, daß der Kolben gut gekühlt werden mußte. Das farblose Rohkristalliat wog 10.5 g (71% d.Th.); Schmp. 249–251°. Beim Umkristallisieren aus Butanol färbten sich die Kristalle schwach gelb; die Verfärbung konnte durch Umfällen aus Methanol + Äther wieder weitgehend beseitigt werden. Man erhielt so schwach gelbstichige Kristalle vom Schmp. 251–252°.

$C_{20}H_{42}N_2J_2$  (564.4) Ber. N 4.96 Gef. N 4.89

1.1'-Dekamethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrolidin] (XII): 10 g 1.1'-Dekamethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol]<sup>5,21</sup> ergaben, unter den gleichen Bedingungen wie oben hydriert und aufgearbeitet, 7.9 g (77% d.Th.) einer einheitlichen, farblosen Flüssigkeit ( $n_D^{20}$  1.4692) von schwach ammoniakalischem Geruch; Sdp.<sub>10</sub> 150–180° (Luftbadtemperatur).

$C_{22}N_{44}N_2$  (336.6) Ber. N 8.32 Gef. N 8.33

**Bis-jodmethylat:** Aus 6.4 g XII in 22 ccm Aceton und 4 g Methyljodid erhielt man 9.8 g (83% d.Th.) des Bis-jodmethylats, dessen schwach gelbstichige Kristalle nach dem Umlösen aus Butanol und Umfällen aus Methanol + Äther bei 239.5–241° schmolzen.

$C_{24}H_{50}N_2J_2$  (620.5) Ber. N 4.52 Gef. N 4.48

<sup>21)</sup> Herrn Prof. Dr. H. Hopff danken wir für eine Probe Dekamethylen-diamin bestens.

---

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Eilmer, Freiburg i. Br.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzbager)  
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter Heidelberg.

Copyright 1953 by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. – All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. – Preis jährlich DM 100. –; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.