

# 3,3-Diphenyl-3-cyanpropylisocyanat-(1), 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropylisocyanat-(1) und deren Umwandlungsprodukte

II. Mitteilung: 3,3-Diphenyl-2-iminopyrrolidine und 3,3-Diphenylpyrrolidone-(2)

Von

H. Bretschneider, H. Deutscher, W. Klötzer und M. Sander\*

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 7. März 1958)

Die in der vorigen Mitteilung<sup>1</sup> beschriebenen beiden 3,3-Diphenyl-3-cyanpropylisocyanate wurden direkt oder über das entsprechende Methylurethan bzw. Formylaminoderivat in die 3,3-Diphenyliminopyrrolidine (V, Va) durch saure oder alkalische Hydrolyse übergeführt. Die Konstitution des Iminopyrrolidins (V) wurde durch aufeinanderfolgende N-Methylierung, N-Acetylierung und Hydrolyse zu dem bekannten 3,3-Diphenyl-1,5-dimethylpyrrolidon (IX) sichergestellt. Die direkt — ohne vorhergehende Methylierung und Acetylierung — nicht verseifbaren Iminopyrrolidine konnten auch durch saure Hydrolyse der nicht definierten Acetylierungsprodukte in die Pyrrolidone (X, Xa) verwandelt werden. Von den Pyrrolidonen wurden einige N-Dialkylaminoalkylderivate und deren Quartärverbindungen dargestellt.

Wie in der I. Mitt.<sup>1</sup> beschrieben, können die beiden Nitrilsäuren (I) und (Ia) durch Curtiusabbau der Azide (II) bzw. (IIa) in sehr guter Ausbeute in die beiden Isocyanate (III) und (IIIa) verwandelt werden.

Durch Alkali- oder Säurebehandlung wird das 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropylisocyanat (III) in guter Ausbeute in eine basische Verbindung vom Schmp. 153°—154° übergeführt, welcher die Konstitution eines 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidins (V) zukommen muß. (Vers. 1, 2). Dieses cyclische Amidin kann auch kürzer aus der Vorstufe

\* Namen in alphabetischer Reihenfolge; vgl. auch Dissert. H. Deutscher, Innsbruck 1953; M. Sander, Dissertation Innsbruck 1952.

<sup>1</sup> I. Mitteilung: Mh. Chem. 88, 288 (1958).

des Isocyanates, dem entsprechenden Carbonsäureazid (II) durch Eisessig/Salzsäure (Vers. 3) oder in besonders reiner Form aus dem Folgeprodukt des Nitrilisocyanates, dem Formylaminonitril (IV) durch Behandlung mit alkohol. Kalilauge erhalten werden (Vers. 4).

Auf dieselbe Art wurde auch das niedrigere homologe 3,3-Diphenyl-2-iminopyrrolidin (Va) aus dem entsprechenden Isocyanat (IIIa) erhalten (Vers. 7).

Das oben genannte 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin (V) wurde außer auf den vorstehend gezeigten Wegen noch beim *Hofmann*schen Abbau des 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropancarbonsäureamids<sup>1</sup> (VI) direkt (Vers. 5) oder durch saure Hydrolyse des entsprechenden gut zugänglichen Methylurethans<sup>1</sup> (VII) (Vers. 6) gewonnen.

### Reaktionen der Diphenyliminopyrrolidine

In die Klasse der Diphenyliminopyrrolidine gelangten auf ganz anderen Wegen *Cymerman* und *Gilbert*<sup>2</sup> sowie *Wilson*<sup>3</sup>. Die erstgenannten Autoren erhielten in mäßiger Ausbeute aus dem 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methyl-N,N-dimethylpropylamin und Ammoniumbenzolsulfonat bei 260° eine bei 149—152° schmelzende basische Verbindung, welcher sie die Formel eines 3,3-Diphenyl-5-methyliminopyrrolidins zuteilten und die mit der oben beschriebenen Verbindung (V) identisch sein muß.

*Wilson*<sup>3</sup> erhielt durch Salzsäurehydrolyse des 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methyl-(N,N-methylbenzyl)-propylamins das N-Methylhomologe des oben erwähnten Iminopyrrolidins, nämlich das 3,3-Diphenyl-1,5-dimethyliminopyrrolidin-(2). Daraus wurde von *Wilson* mit Essigsäureanhydrid das 3,3-Diphenyl-1,5-dimethyl-acetiminopyrrolidin-(2) erhalten, dessen cyclische Konstitution durch die noch vorhandenen basischen Eigenschaften bewiesen wird. Die gleiche Verbindung (VIII) wurde von uns durch aufeinanderfolgende Methylierung und Acetylierung des Iminopyrrolidins (V) erhalten (Vers. 8). Die in der N-Methylreihe sehr leicht durchführbare Hydrolyse der Iminogruppe (durch Natriumnitrit/Salzsäure<sup>4</sup> bzw. der Acetyliminogruppe in (VIII) mit Salzsäure) führte *Wilson* bzw. uns zum 3,3-Diphenyl-1,5-dimethyl-pyrrolidon-(2) (IX). Dieselbe Verbindung wurde auf ganz anderem Wege nach *Walton*<sup>5</sup> von uns dargestellt und durch Mischprobe identifiziert. Eine weitere, unabhängige Darstellungsmethode für (IX) ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben<sup>6</sup>.

<sup>2</sup> *J. Cymerman* und *W. S. Gilbert*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3529.

<sup>3</sup> *W. Wilson*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3524.

<sup>4</sup> *F. E. King*, *K. G. Latham* und *M. W. Partridge*, J. Chem. Soc. [London], **1952**, 4268.

<sup>5</sup> *E. Walton*, *P. Ofner* und *R. H. Thorp*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 648.

<sup>6</sup> *P. N. Craig*, *E. S. Rump jr.*, J. Org. Chem. **22**, 510 (1957).

An Reaktionen, welche die auffallende Stabilität der nicht am Ringstickstoff substituierten Iminopyrrolidine zeigen und damit weiter Stützen für die Annahme einer cyclischen Struktur derselben vorstellen, seien folgende an (V) durchgeführte Reaktionen erwähnt:

1. Nach *Van Slyke* konnte keine freie primäre Aminogruppe nachgewiesen werden. (Amidine reagieren nicht mit  $\text{HNO}_2$ , sondern geben Nitrite.)

2. Grignardreagens bleibt ohne Einwirkung (keine offenkettige Struktur mit freier Nitrilgruppe).

3. Mit Formaldehyd/Ameisensäure erfolgt keine Methylierung.

4. Die Verbindung ist bei 20stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  sowie bei 6stdg. Rückflußerhitzen mit 30%iger alkohol. Kalilauge völlig beständig.

5. Versuche, die Hydrolyse zu den Pyrrolidonen auf anderen Wegen zu erreichen, blieben ohne Erfolg. Erhitzen mit *Raney-Nickel*<sup>7</sup> ergab das Ausgangsmaterial zurück und Behandlung mit salpetriger Säure<sup>4</sup> rief völlige Verharzung hervor.

6. Auf Grund des I. R. Spektrums<sup>8</sup> ist für (V) die Struktur eines Aminopyrrolenins (vgl. Formelverzeichnis) anzunehmen. Bezüglich Versuchen zu einem ähnlichen Tautomerieproblem vgl. *Buckley* und *Elliott*<sup>7</sup>.

### 3,3-Diphenylpyrrolidone-(2)

Nach den im vorigen Abschnitt geschilderten negativen Versuchen, den Übergang der nicht am Ringstickstoff substituierten Diphenyliminopyrrolidine (V, Va) zu den Diphenylpyrrolidonen (X, Xa) zu erzwingen, gelang dieser schließlich auf einem Umweg. Die Iminopyrrolidine (V) und (Va) wurden mit Essigsäureanhydrid gekocht und das Rohprodukt dieser Einwirkung mit einem Salzsäure/n-Propanolgemisch hydrolysiert. Auf diese Weise konnten ca. 20% bzw. 30% an Pyrrolidonen (X, Xa) erhalten werden, während aus den Mutterlaugen die unveränderten Iminopyrrolidine (V, Va) in entsprechender Ausbeute zurückerhalten wurden (Vers. 9, 10). Das Pyrrolidon (X, Schmp.  $163^\circ$ ) wurde kürzlich auf anderem Wege dargestellt (Schmp.  $163^\circ$ )<sup>6</sup>.

### Dialkylaminoderivate der 3,3-Diphenylpyrrolidone und deren Quartärisierungsprodukte

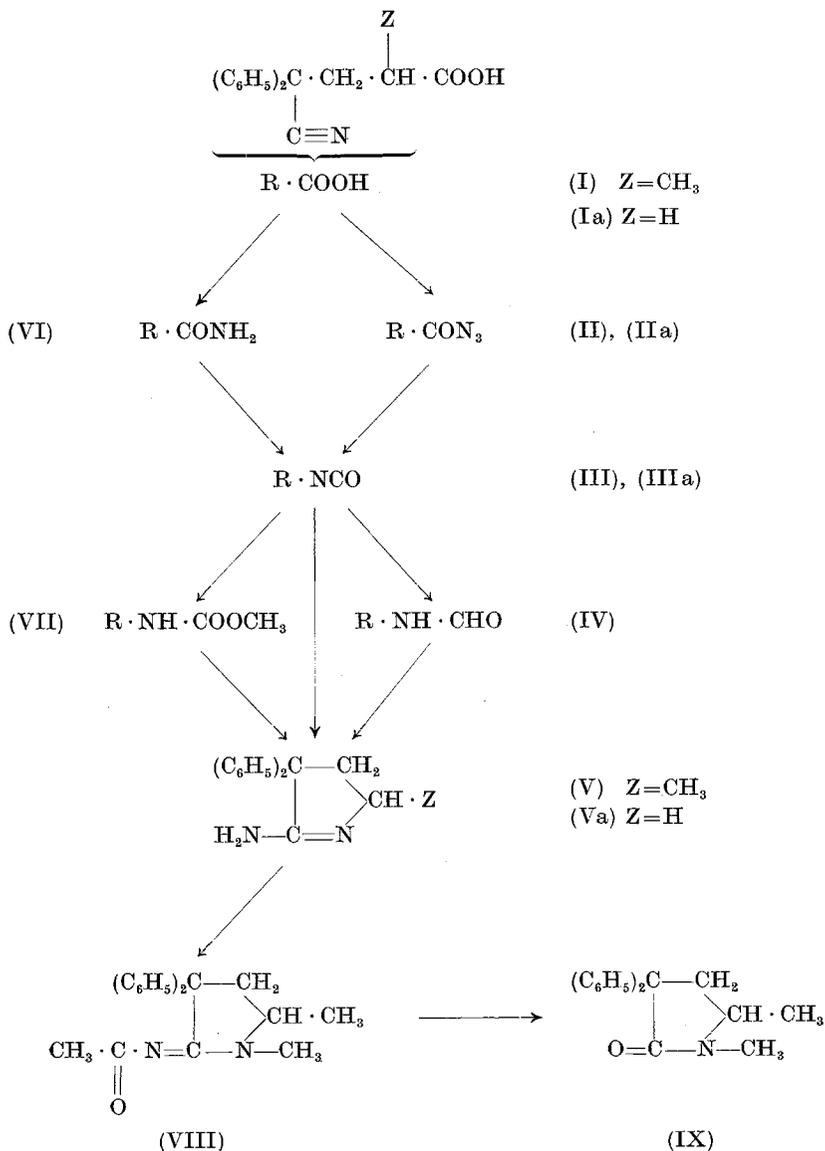
Diese Reaktionsfolge wurde in üblicher Weise durch Umsatz der Pyrrolidone (X, Xa) mit Natriumamid und Reaktion der Natriumverbindungen mit  $\beta$ -Chloräthylalkylaminen zu den N-Dialkylaminoäthylpyrrolidonen

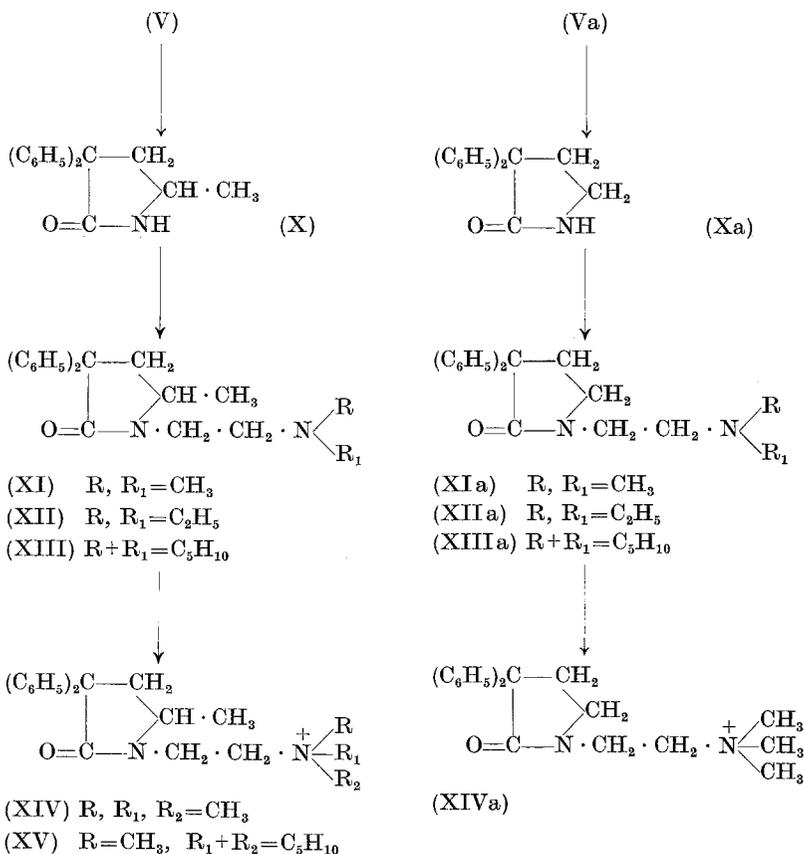
<sup>7</sup> *G. D. Buckley* und *T. J. Elliott*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1508.

<sup>8</sup> Wir danken den Herren *F. W. Holly*, *N. R. Trenner* und *R. W. Walker* (Merck Sharp & Dohme, Rahway [N. J.] USA) für die Aufnahme und Diskussion des Spektrums.

(XI, XII, XIII und XIa, XIIa, XIIIa) (Vers. 11) vorgenommen. Ferner wurden von den erhaltenen Dialkylaminoäthylpyrrolidonen die quar-  
 tären Methobromide (XIV, XV, XIVa) dargestellt (Vers. 12).

Formelübersicht





### Experimenteller Teil <sup>9</sup>

*Versuch 1:* Säurehydrolyse von (III) zu (V)

3 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropylisocyanat (III) werden portionsweise in 12 ccm einer 50%igen Lösung von HBr in Eisessig bei Zimmertemperatur eingetragen, dann langsam im Wasserbad (ca. 60—70°) erwärmt und dort 10 Min. belassen. Nun wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und die sich trübende Lösung dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die klare wäßrige Lösung wird mit 40%iger NaOH alkalisiert und dreimal ausgeäthert, der Extrakt über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und der Äther abdestilliert. Man erhält so 2,15 g (78% d. Th.) 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin (V), Schmp. 149—153°. Bezüglich Reindarstellung und Analyse der Base vgl. Versuch 4. Das auf übliche Weise erhaltene Hydrochlorid von (V) schmilzt, umgelöst aus Aceton, bei 207—208° (Umwandlung bei 150°) und ist leicht wasserlöslich. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · HCl · 2 H<sub>2</sub>O (304,80). Ber. C 63,23, H 7,18, N 8,68, Cl 11,00  
Gef. C 63,33, H 6,76, N 8,51, Cl 11,02

<sup>9</sup> Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktapparat nach Kofler ausgeführt.

*Versuch 2:* Alkalische Hydrolyse von (III) zu (V)

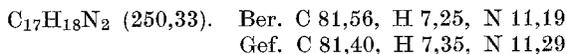
8 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropylisocyanat (III) werden mit 40 ccm 20%iger methanol. KOH 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Der Ansatz wird nun mit starker Salzsäure in der Kälte angesäuert und mit Wasser (ca. 400 ccm) verdünnt. Dann wird zweimal ausgeäthert. Die Ätherphase hinterläßt 0,43 g nicht identifizierte Neutralteile. Die saure wäßrige Lösung wird nun mit starker Lauge alkalisiert und dreimal ausgeäthert. Nach Trocknen über  $K_2CO_3$  und anschließender Destillation des Äthers fiel das 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin (V) als weiße kristalline Masse an (5,8 g, 78% d. Th., Schmp. 150—154°). Die Verbindung ist identisch mit der im Versuch 1 erhaltenen.

*Versuch 3:* Darstellung von (V) aus dem Säureazid (II)

10 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropancarbonsäure (I) werden, wie in der I. Mitt. beschrieben<sup>1</sup>, in das Säureazid (II) übergeführt. Das Säureazid wird unter Rühren in 50 ccm einer kalt gesättigten Lösung von HCl-Gas in Eisessig bei 0° eingetragen. Der Ansatz wird langsam erwärmt und dann 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit werden ca. 40 ccm Eisessig im Vak. abdestilliert und der Rückstand in 400 ccm 0,5 n Salzsäure gelöst. Die durch Filtrieren mit Tierkohle erhaltene klare Lösung wird alkalisiert, wobei das 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin (V) erst ölig, bald aber kristallisierend ausfällt (6,9 g = 77% d. Th., Schmp. 150—153°).

*Versuch 4:* Darstellung von (V) aus (VI)

4 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methyl-N-formylpropylamin (IV) werden zusammen mit 8 ccm Alkohol, 2 ccm 30%iger methanol. KOH und 1 ccm Wasser 2 Stdn. rückflußerhitzt. Nach dieser Zeit wird der Ansatz in 200 ccm Wasser, enthaltend 5 ccm konz. Salzsäure, gegossen und die entstehende Lösung mit der Tierkohle filtriert. Nach Alkalisieren der Lösung erhält man 3,53 g (97% d. Th.) Iminopyrrolidin (V), vom Schmp. 153—154°. Zur Analyse wurde aus verd. Alkohol umgelöst.

*Versuch 5:* Bildung von (V) aus (VI) durch Hofmann-Abbau

5,25 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methylpropancarbonsäureamid<sup>1</sup> werden in eine kalte Auflösung von 1,1 ccm Brom in verd. NaOH (4,5 g NaOH und 35 ccm Wasser) eingetragen, wobei die Verbindung langsam in Lösung geht. Darauf wird 10 Min. auf 80° erhitzt, wobei sich ein öliges Reaktionsprodukt abscheidet, welches nach seiner Isolierung mit 150 ccm 10%iger HCl extrahiert wird. Der Salzsäureextrakt wird alkalisiert, mit Äther extrahiert und der Äther verdampft. Es hinterbleiben 1,7 g rohes (V) welches nach Umlösen aus Alkohol bei 153—154° schmilzt und mit dem in vorhergehenden Versuchen erhaltenem 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin identisch ist.

*Versuch 6:* Darstellung von (V) aus (VII)

1,25 g 3,3-Diphenyl-3-cyan-1-methyl-N-carbomethoxypropylamin (VII)<sup>1</sup> werden mit 50 ccm konz. Salzsäure 90 Min. rückflußerhitzt, wobei Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wird mit Tierkohle

filtriert und das Filtrat alkalisiert. Man erhält so 0,78 g (V, Schmp. 153—154°, 73% d. Th.), welches durch Mischprobe identifiziert wird.

*Versuch 7:* Darstellung von (Va) aus (IIIa)

1,7 g des rohen öligen 3,3-Diphenyl-3-cyan-propylisocyanats (Va) (vgl. I. Mitt.<sup>1</sup>, Vers. 6) werden mit 10 ccm 20%iger methanol. KOH 40 Min. am Wasserbad erhitzt, wobei nach vorübergehender Lösung bald dichte Kristallisation eintritt. Nach der angegebenen Zeit wird der Ansatz mit 50 ccm Wasser verdünnt und filtriert. Man erhält so 1,1 g (70% d. Th.) rohes 3,3-Diphenyl-2-iminopyrrolidin (Va). Aus Methylalkohol umgelöst, schmilzt die Verbindung bei 211°.

$C_{16}H_{16}N_2$  (236,31). Ber. C 81,32, H 6,83, N 11,86

Gef. C 81,21, H 6,77, N 11,82

Die Verbindung (Va) ist unlösl. in Wasser, lösl. in Alkohol, Äther und verd. Salzsäure.

*Versuch 8:* Darstellung von (VIII) aus (V) und Umwandlung von (VIII) in (IX)

0,5 g 3,3-Diphenyl-5-methyl-2-iminopyrrolidin (V) werden in 2,5 ccm absol. Benzol gelöst und zusammen mit 0,26 ccm Methyljodid 1 Stde. rückflußerhitzt (Schichtenbildung). Die übliche Aufarbeitung auf basische Reaktionsprodukte ergibt 0,5 g gelbliches Öl.

Die Base (0,5 g) wird in 3 ccm Pyridin gelöst, mit 0,5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stde. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand in 50 ccm n-Salzsäure gelöst. Nach dem Ausäthern der unlöslichen Anteile wird die saure Lösung alkalisiert und erneut ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt 0,51 g eines basischen Öles, welches im Kugelrohr destilliert wird (Kp.<sub>0,1</sub> 120—130°). Das Destillat (0,5 g) wird in warmem Petroläther gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das 3,3-Diphenyl-1,5-dimethyl-N-acetylaminopyrrolidin-2 (VIII)<sup>3</sup> aus; Schmp. 127—128,5°.

Das auf übliche Weise hergestellte Hydrochlorid schmilzt bei 165°.

Die salzsaure Lösung von (VIII) gibt beim Erhitzen eine kristalline Verbindung (IX, Schmp. 122°), welche mit einem 3,3-Diphenyl-1,5-dimethylpyrrolidon-2 anderer Herkunft<sup>5</sup> identisch befunden wurde (Mischprobe).

*Versuch 9:* Hydrolyse von (V) zu (X)

30 g 3,3-Diphenyl-5-methyliminopyrrolidin (V) werden mit 55 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt.

Es bildet sich bald eine homogene, stark dunkel gefärbte Lösung. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird im siedenden Wasserbad im Vak. entfernt, der erhaltene Eindampfreist in 30 ccm n-Propanol als Lösungsvermittler gelöst, mit 120 ccm konz. HCl versetzt und nun weitere 16 Stdn. unter Rückfluß im Sieden erhalten.

Das Reaktionsgemisch wird in 1500 ccm Wasser eingetragen. Die als bräunliches Öl ausfallenden nicht basischen Anteile kristallisieren beim Stehen über Nacht. Sie werden isoliert, mit reichlich Wasser neutral gewaschen und aus 50 ccm Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man

erhält so 5,17 g (17,2% d. Th.) 3,3-Diphenyl-5-methylpyrrolidon (X). Zur Analyse wird aus Alkohol umgelöst; Schmp. 164°.

$C_{17}H_{17}NO$  (251,31) Ber. C 81,24, H 6,82, N 5,57  
Gef. C 81,09, H 6,80, N 5,76

Beim Alkalisieren der sauren wäßrigen Phase fällt die Hauptmenge der eingesetzten Ausgangsbasis erst ölig, aber rasch kristallisierend aus. Nach Absaugen und Trocknen im Vak. werden so 19,63 g (65,5% der eingesetzten Menge) vom Schmp. 149—152° regeneriert.

*Versuch 10:* Hydrolyse von (Va) zu (Xa)

In gleicher Weise wie im Versuch 9 angegeben, werden 20 g 3,3-Diphenyl-2-iminopyrrolidin (Va) behandelt. Die auf Wasser gegossene salzsaure Hydrolysenlösung scheidet erst ölig, bald aber kristallisierend, 3,3-Diphenylpyrrolidon-(2) aus. Durch Umlösen aus n-Propanol erhält man 6,3 g (Xa, 31% d. Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Alkohol umgelöst (Schmp. 215—215,5°).

$C_{16}H_{15}NO$  (237,29) Ber. C 80,98, H 6,37, N 5,90  
Gef. C 80,95, H 6,38, N 5,85

Beim Alkalisieren der sauren wäßrigen Phase fällt die Ausgangsverbindung (Va) kristallin aus (9,7 g = 48% d. Th., Schmp. 210°).

*Versuch 11:* Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von N-Dialkylaminoalkylpyrrolidonen

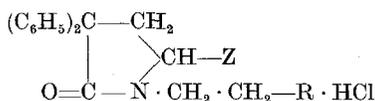
Das Diphenylpyrrolidon wird in der 5fachen Menge Toluol suspendiert, mit 1 Mol gepulvertem Natriumamid versetzt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung zum Sieden erhitzt. Dann wird in der Kälte (1,1 Mol)  $\beta$ -Dialkylaminoäthylchlorid zugesetzt und wieder 5—7 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit wird das mit Äther verdünnte Reaktionsgemisch mit überschüssiger n-Salzsäure extrahiert, die salzsauren Extrakte mit Äther ausgeschüttelt, mit Tierkohle filtriert und alkalisiert. Die ausgeschiedenen Basen werden in Äther gesammelt und die Ätherlösung nach dem Trocknen verdampft. Der jeweils erhaltene ölige Rückstand stellt das freie N-Dialkylaminoäthylpyrrolidon vor.

Die Hydrochloride werden auf übliche Weise durch Lösen der freien Base in wenig Methanol und Versetzen mit Äther/HCl und Äther hergestellt (vgl. Tabelle 1).

*Versuch 12:* Quartärisierung von N-Dialkylaminoäthylpyrrolidonen

Die aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids in Freiheit gesetzte Base wird in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und verdampft. Der Eindampfrest wird in der 10fachen Menge trockenem Azeton gelöst, in einen Glasautoklaven gefüllt und auf  $-10^{\circ}$  gekühlt. Darauf wird überschüssiges gekühltes Methylbromid (ca. 2 Mol) zugesetzt, der Autoklav verschlossen und  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $80^{\circ}$  im Wasserbad erhitzt (Kristallabscheidung). Nach dieser Zeit wird abgekühlt und die Kristallabscheidung durch Zugabe von absol. Äther vermehrt. Das erhaltene Rohsalz wird aus Alkohol/Äther umgefällt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1. N-Dialkylaminoäthylpyrrolidone und Piperidinoäthylanaloga

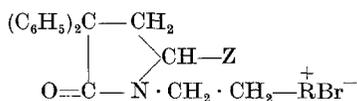


Z	R	Schmp. °C	Ausbeute %*	Analyse
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	202—205	72	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O (358,9) Ber. N 7,81 Gef. N 7,80
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	144—146	80	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O (386,95) Ber. N 7,24, Cl 9,16 Gef. N 7,39, Cl 9,24
CH <sub>3</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> **	217—222	71	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O (398,96) Ber. N 7,02, Cl 8,89 Gef. N 7,10, Cl 8,81
H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	245—247	73	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O (344,87) Ber. N 8,12, Cl 10,28 Gef. N 8,27, Cl 10,36
H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	173—175	75	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O (372,93) Ber. N 7,51, Cl 9,51 Gef. N 7,56, Cl 9,63
H	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	222—225	71	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O (384,94) Ber. N 7,28, Cl 9,21 Gef. N 7,37, Cl 9,21

\* Die Ausbeuten beziehen sich auf das aus dem Diphenylpyrrolidon erhaltene rohe, kristalline Hydrochlorid des N-Dialkylaminoäthylidiphenylpyrrolidons.

\*\* Darstellung von Piperidinoäthylchlorid: *C. Vassiliades*, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1131 (1937), I. G. Farbenind. A. G., Chem. Zbl. **1936**, II, 4255 (Franzö. Pat. 802.416).

Tabelle 2. Quartärisierungsprodukte



Z	R	Schmp. °C	Ausbeute %	Analyse
CH <sub>3</sub>	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	131—136	86	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> BrN <sub>2</sub> O (417,38) Ber. N 6,71 Gef. N 6,65
CH <sub>3</sub>	<sup>+</sup> NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	175—177	86	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> BrN <sub>2</sub> O (457,44) Ber. N 6,13 Gef. N 6,24
H	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	198—199	98	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O (403,36) Ber. N 6,95 Gef. N 6,98