0.1021 g Subst.: 9.0 ccm N (17.5°, 724 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.62.

Concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen das Acetylproduct mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösungen bleiben beim Verdünnen mit Wasser klar und gelb gefärbt.

Verdünnte Salzsäure nimmt dasselbe schwierig mit gelber Farbe in der Kälte auf; erwärmt man die Lösung zum Sieden, so färbt sich dieselbe orange-gelb, das Acetylderivat wird hierbei verseift.

Das rohe Methyl-Amino-Naphtacridin lässt sich mit Hülfe des Acetylderivates äusserst leicht und vollständig reinigen, was besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen der Reinigung durch Krystallisation vorzuziehen ist.

Genf, März 1900. Universitätslaboratorium.

149. Hermann Pauly und Carl Boehm: Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin.

[II. Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wässriges Ammoniak und Dibromtriacetonamin reagiren, wie Pauly und Roszbach¹⁾ nachgewiesen haben, in der Weise auf einander, dass der Piperidonring des Triacetonamins sich in den Pyrrolinring umwandelt unter Ausschaltung des Carbonyls, welches letzteres sich mit anwesendem Ammoniak zur Säureamidgruppe verbindet. Der Verlauf dieses Processes findet seinen Ausdruck in folgender Gleichung²⁾:

Methylamin in wässriger Lösung wirkt in dem gleichen Sinne ein wie Ammoniak und führt zu dem entsprechenden, in der Säureamidgruppe methylieren Körper $C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$.

Wir haben diese bisher analytisch nur durch eine Goldbestimmung ihres Chloraurates definirte Substanz von Neuem dargestellt und theilen unten deren vollständige Analyse mit. Ausserdem bringen

¹⁾ Diese Berichte 31, 2000.

²⁾ Wir schreiben auch an dieser Stelle, wie das bereits früher geschehen ist, die zwar noch nicht bewiesene, aber doch sehr wahrscheinliche symmetrische Formel des Dibromids.

wir den noch fehlenden, leicht zu führenden Constitutionsbeweis der Base, die bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 130° quantitativ in die von Pauly und Rossbach beschriebene Tetramethylpyrrolincarbonsäure und Methylamin, resp. deren Chlorhydrate, zerfällt nach der Gleichung:

Da die nämliche Amidosäure bei der Verseifung des aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak erhältlichen Amids neben Ammoniak entsteht, so ist zweifelsohne das aus Methylamin dem aus Ammoniak dargestellten Producte analog constituiert.

Wendet man an Stelle von Methylamin Benzylamin an, so erhält man anstatt des methylirten das entsprechende benzylirte Amid der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Rein aromatische, primäre Amine — die Versuche wurden mit Anilin und Phenetidin angestellt —, die ihrer geringen Wasserlöslichkeit halber in alkoholischer Verdünnung zur Einwirkung kamen, ergaben nur bräunliche Schmierer, aus denen bisher keine Reactionproducte, ausser den bromwasserstoffsäuren Salzen der Basen, isolirt werden konnten.

Dass sich primäre Amine dem Ammoniak Dibromtriacetonamin gegenüber gleichartig verhalten, ist weniger auffallend, als die von uns gemachte Beobachtung, dass auch secundäre in dem gleichen Sinne reagiren. In diesem Falle erhält man somit Säureamide, in denen beide Wasserstoffe der Amidgruppe durch organische Reste substituirt sind. Z. B. setzt sich das Dibromid mit Dimethylamin folgendermaassen um:

Der Zerfall der entstandenen Verbindung bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure in Tetramethylpyrrolincarbonsäure und Dimethylamin lässt auch hier über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel.

Ersetzt man das Dimethylamin durch Piperidin, so entsteht das Piperidid der betreffenden Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \text{C}_5\text{H}_{10}$, das insofern interessant ist, als es den Pyrrolin- und den Piperidin-Ring enthält.

Secundäre aromatische Amine haben wir zur Untersuchung nicht herangezogen, weil sie noch weniger als die primären Aussicht boten, zu definirbaren Substanzen zu gelangen.

Die Bildung des Tetramethylpyrrolincarbonamids aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak hatten Pauly und Rossbach mit

Hülfe eines Zwischenproductes im Sinne des folgenden Formelschemas zu erklären versucht:

Sie legten dabei der Formel des hypothetischen Zwischenkörpers keine besondere Bedeutung bei, sondern wollten wesentlich durch dieselbe zum Ausdruck bringen, dass bei der Reaction in erster Phase durch Abspaltung von Bromwasserstoff und gegenseitige Bindung der β -Kohlenstoffe innerhalb des Triacetonamin-Sechsrings der Fünfring entstehe, und dass in zweiter Phase durch Anlagerung von Ammoniak der gleichzeitig entstandene Ketotrimethylenring aufgespalten und die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ erzeugt werde. Der letztere Process würde sich etwa der Aufspaltung des Aethylenoxyds durch Ammoniak und Amine zu Oxäthylaminen an die Seite stellen lassen.

Mit dem oben beschriebenen Verhalten secundärer Amine steht nun die entwickelte Anschauung im besten Einklange und gewinnt durch dieselbe an Wahrscheinlichkeit.

Die Reaction der secundären Amine ist ausserdem insofern bedeutungsvoll, als sie ein neues Argument gegen die Formeln

die ursprünglich für das Product aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak aufgestellt, später aber als irrig erkannt worden waren, darstellt. Denn da derartige Substanzen und ihre *N*-Alkylderivate nur aus Ammoniak, die wenigstens zwei austauschfähige Wasserstoffe enthalten, entstehen können, so würden die Körper aus secundären Aminen, da in diesen nur noch ein Wasserstoff substituierbar ist, keinesfalls jenen analog zusammengesetzt sein können. Damit ist aber zugleich auch ausgeschlossen, dass Verbindungen obiger Art als Zwischenkörper functionirt haben.

Erwähnt sei noch, dass wir auch ein tertiäres Amin, das Trimethylamin mit Dibromtriacetonamin in wässriger Lösung zur Einwirkung gebracht haben. Letzteres löst sich in der Base leicht auf. Versetzt man die Lösung mit Alkali, so scheidet sich das Endproduct ab. Leider verharzt es aber so rasch an der Luft, dass wir mit demselben nichts anfangen konnten; wir beobachteten nur, dass das Harz beim Erhitzen Dämpfe entwickelt, die den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn weinroth färben.

Zur Darstellung der Einwirkungsproducte von Aminen auf den Bromkörper wurde ähnlich, wie bei der Einwirkung von Ammoniak verfahren, indem Dibromtriacetaminhydrobromid so lange bei gewöhnlicher Temperatur in die 25—33-procentige wässrige Lösung des Amins eingetragen wurde, als es sich löste. Wir machten die Beobachtung, dass man das betreffende Amin, von dem $\frac{3}{4}$ bei der Reaction durch freiwerdende Bromwasserstoffsäure gebunden werden, besser ausnutzen kann, wenn man die zum Wiederfreimachen der Base theoretisch erforderliche Menge Alkalilauge allmählich zugiebt. Ist Alles in Lösung gegangen, so scheidet man durch weiteres Alkali das Product ab und reinigt es am besten durch häufig wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume von anhaftendem Wasser und anorganischen Verunreinigungen. Bei dem aus Benzylamin dargestellten Producte erwies es sich des hohen Siedepunktes halber als zweckmässiger, die Substanz aus Wasser umzukrystallisiren.

Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethyamid, $C_8H_{14}N.CO.NH.CH_3$, aus Dibromid und Methylamin, ist bereits von Pauly und Roszbach beschrieben worden. Es erstarrt in reinem Zustande bei 80° (früher wurde 78° angegeben), ähnlich wie Phenol nach der Destillation. Sdp. 150° unter 10 mm Druck.

0.138 g Sbst.: 0.3309 g CO_2 , 0.1266 g H_2O . — 0.2062 g Sbst.: 0.494 g CO_2 , 0.1824 g H_2O . — 0.2199 g Sbst.: 29.8 ccm N (15.5° , 750 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O$. Ber. C 65.93, H 9.89, N 15.35.

Gef. » 65.40, 64.34, » 10.19, 9.83, » 15.65.

Durch Methylierung mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung entsteht das Jodhydrat einer aus Lignoïn in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Base, deren Schmelzpunkt bei $108-109^\circ$ liegt. Dieselbe ist offenbar das am Pyrrolin- und am Säureamid-Stickstoff methyilirte *N*-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäuremethyamid,

Den Körper erhält man in kleiner Menge auch aus dem von Pauly und Roszbach beschriebenen Kaliumsalz des *N*-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamids und Jodmethyl in absolutem Aether.

Zur Verseifung des Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethyamids wurde 1 Th. desselben mit $2\frac{1}{2}$ Th. rauchender Salzsäure drei Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Tetramethylpyrrolincarbonsäure in Krystallblättern ab. Zur Analyse wurde es mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wobei es in den bekannten, sechseckigen, krystallwasserhaltigen Tafeln erhalten wurde, und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1895 g Sbst.: 0.1311 AgCl.

$C_8H_{15}NO_2, HCl$. Ber. Cl 17.27. Gef. Cl 17.15.

Das bei der Spaltung neben der Säure entstandene Methylamin wurde aus der mit Alkali im Ueberschuss versetzten Mutterlauge mit Wasserdampf übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach genügend erfolgtem Eindampfen des Destillates fällt durch Platinchlorid das Doppelsalz aus.

0.226 g Sbst.: 0.0935 g Pt.

$(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 41.31. Gef. Pt 41.36.

Tetramethylpyrrolincarbonbenzylamid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Wasser in kleinen, rhombischen Täfelchen, die beim mehrtägigen Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure verwittern und bei 71° schmelzen.

0.2545 g Sbst.: 0.6932 g CO_2 , 0.1974 g H_2O . — 0.1902 g Sbst.: 18.8 ccm N (8.5° , 741 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 74.42, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 74.29, » 8.62, » 11.61.

Tetramethylpyrrolincarbonmethylamid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, siedet unter ca. 15 mm Druck bei 125° und erstarrt bei 45° zu centrisch angeordneten Nadeln.

0.1977 g Sbst.: 0.4871 g CO_2 , 0.1809 g H_2O ¹⁾.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 67.32, H 10.20, N 14.29.

Gef. » 67.21, » 10.17, » 14.58.

Die Verseifung des Körpers geschah in der beim Monomethylproduct angegebenen Weise.

Analyse der salzsauren Säure:

0.1832 g Sbst.: 0.1266 g AgCl.

Ber. Cl 17.27. Gef. Cl 17.10.

Analyse des Dimethylaminchloroplatinats:

0.0304 g Sbst.: 0.0353 g Pt.

Ber. Pt 39.00. Gef. Pt 39.05.

Tetramethylpyrrolincarbonpiperidid,

siedet unter ca. 19 mm Druck bei 170° und erstarrt bei 74° zu centrisch gruppierten Nadeln.

0.0973 g Sbst.: 0.2544 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 21.2 ccm N (11° , 736 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 71.19, H 10.17, N 11.80.

Gef. » 71.31, » 10.55, » 11.71.

Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium f. org. Chemie.

¹⁾ Die Daten über Substanzmenge, Volumen des Stickgases etc. bei der Stickstoffbestimmung sind leider verloren gegangen.