

[Chem. Pharm. Bull.]
15(9)1385~1389(1967)

UDC 547.831.2.07

178. Eiji Ochiai, Makoto Takahashi, und Ryōsuke Tanabe*¹ :
Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf
5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd.*²

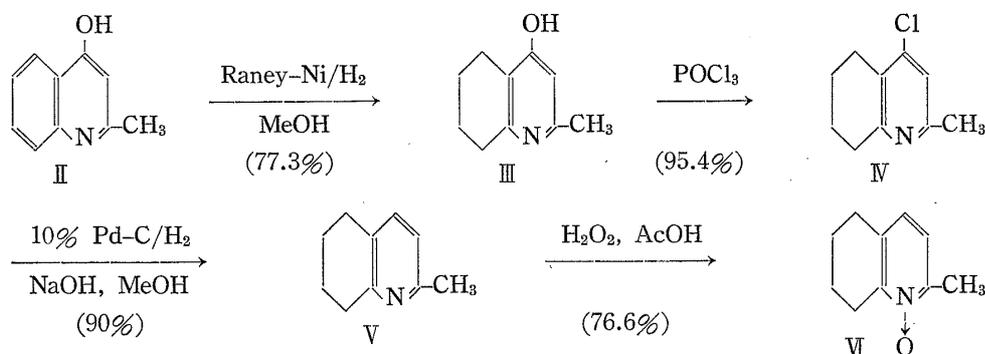
(ITSUU Laboratory*¹)

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd (VI) wurden, außer einer geringen Menge 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin, drei isomere Acetoxyderivate von V, nämlich 3-Acetoxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin, 2-Acetoxy-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin und 8-Acetoxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin im Verhältnis von *ca.* 7:34:59 erhalten. Jedes Acetoxyderivat wurde durch Verseifen in das entsprechende Hydroxyderivat übergeführt.

(Eingegangen am 26, Dezember 1966)

Die Umsetzung von Alkylpyridin N-oxiden, die auf ihrer 2- oder 4-Stellung eine Methyl- oder Methylengruppe tragen, mit Essigsäureanhydrid hat sich bekanntlich zu einer nützlichen Methode zur Herstellung von Pyridylalkoholen¹⁻¹⁰⁾ entwickelt.

Die vorliegende Mitteilung handelt von einem Versuch zur Darstellung von 2-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (I), das wir als Ausgangsmaterial einer synthetischen Untersuchung benötigten, und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd (VI).



Schema 1.

Der Versuch wurde mit der Verbesserung der Darstellung von 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin (V) begonnen, dessen Synthese schon nach verschiedenen Methoden beschrieben

*¹ 1497 Tamagawamachi, Setagaya, Tokyo (落合英二, 高橋 誠, 田辺了資).*² Gleichzeitig CXLVI. Mitteilung über Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXLV. Mitteilung. E. Ochiai, H. Mitarashi: Ann. Rept. ITSUU Lab., **14**, 17 (1965).

- 1) G. Kobayashi, S. Furukawa: Dieses Bull., **1**, 347 (1953).
- 2) V. Boekelheide, W. J. Linn: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1286 (1954).
- 3) O. H. Bullitt, Jr., J. T. Maynard: *Ibid.*, **76**, 1370 (1954).
- 4) S. Okuda: Dieses Bull., **3**, 316 (1955).
- 5) S. Furukawa: *Ibid.*, **3**, 413 (1955).
- 6) J. A. Berson, T. Cohen: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1281 (1955).
- 7) T. Kato: Yakugaku Zasshi, **75**, 1233 (1955).
- 8) S. Furukawa: *Ibid.*, **77**, 11 (1957).
- 9) W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins: J. Chem. Soc., **1958**, 3594.
- 10) S. Furukawa: Yakugaku Zasshi, **79**, 492 (1959).

worden ist.^{11~16)} Zu diesem Zweck wurde zuerst die Druckhydrierung von 4-Hydroxy-chinaldin (II) untersucht, das aus Anilin und Acetessigsäureäthylester nach Conrad-Limpach sehr leicht herstellbar ist.¹⁷⁾ Hierbei haben wir die Tatsache berücksichtigt, daß Chinolin- bzw. Isochinolin-Derivate, deren Pyridinhälfte mit passenden Substituenten vom großen +T Effekt substituiert ist, bei der Druckhydrierung das entsprechende Benzotetrahydrid ergeben.^{18~20)} 4-Hydroxychinaldin, welches auf seiner Pyridinhälfte eine Hydroxylgruppe und eine Methylgruppe trägt, würde dabei das entsprechende Benzotetrahydrid ergeben. Das war tatsächlich der Fall. Bei der katalytischen Reduktion von 4-Hydroxychinaldin mit Raney-Nickel (w-2) in Methanol Lösung bei 150~160° und bei einem initialen Wasserstoff-Druck von 90 kg./cm² wurde ein Tetrahydroderivat vom Schmp. 248~249° (III) mit einer Ausbeute von 77.3% der Theorie erhalten, welches mit dem nach Hünig und seinen Mitarbeitern²¹⁾ hergestellten Präparat von 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin durch direkten Vergleich identifiziert wurde. Mit dieser Bestätigung wurde III nach den im Schema 1 gezeichneten Reaktionsstufen in V übergeführt. Die Ausbeute jeder Stufe, die ziemlich befriedigend ist, wurde dort in der Klammer angegeben. 4-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (IV) stellte eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._s 103~104° dar und bildete ein Pikrat vom Schmp. 138~139°. Das davon durch katalytische Reduktion erhaltene 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin (V), dessen Eigenschaften (Sdp. 225°; Pikrat : Platten, Schmp. 160°) mit den literarischen Angaben*³ beinahe übereinstimmten, zeigt ein Ultraviolett-Spektrum, das mit demjenigen von 2,3,6-Trimethylpyridin²²⁾ sehr ähnlich ist. Nebenbei wurden plattenförmige Kristalle vom Schmp. 166~167° in geringer Menge erhalten, die nach ihrer Zusammensetzung C₂₀H₂₂N₂ als 4,4'-Bis-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin vermutet wurden.

5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin (V) wurde nun durch das übliche Behandeln mit 35%igem Wasserstoffperoxyd und Eisessig in das erzielte 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd (VI : Schmp. 82~84° und Sdp.₂ 142~143°; Pikrat : Nadeln vom Schmp. 99~99.5°) mit einer Ausbeute von 76.6% übergeführt.

Das Vorliegen der N-oxyd Gruppe in VI, d.h. in der *o*-Stellung der Methylgruppe, stimmte mit der Beobachtung überein, daß sein Ultraviolett-Spektrum in 10%iger alkoholischer Wasser-Lösung eine merkliche hypsochromische und hyperchromische Verschiebung zeigte, wie beim 2-Picolin-N-oxyd bzw. 2,6-Lutidin-N-oxyd der Fall war.^{22,23)}

Das N-oxyd (VI) wurde nun mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Hierbei ist die Entstehung von drei isomeren Acetoxyderivaten von V, nämlich VIII, K und X möglich, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß 2-Picolin-N-oxyd bei derselben Reaktion außer 2-Acetoxy-methylpyridin noch 3- und 5-Acetoxy-2-picolin nebenbei ergibt.⁴⁾

Durch Erhitzen von VI mit etwa dreifachem Gewicht Essigsäureanhydrid im Ölbad von ca. 145° wurde ein gelbes flüssiges Gemisch (VII) in einer Ausbeute von 95.6% (als

*³ Der Sdp. von 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin bzw. der Schmelzpunkt seines Pikrates wurde in der Literatur mit 225° bzw. 157° angegeben.

11) J. Braun, W. Gmelin, A. Schultheiss : Chem. Ber., **56**, 1338 (1923).

12) S. Yamaguchi : Yakugaku Zasshi, **46**, 556 (1926).

13) U. Basu : Ann., **512**, 131 (1934).

14) J. Kenner, W. H. Ritchie, R. L. Wain : J. Chem. Soc., **1937**, 1526.

15) P. L. Pickard, H. L. Lochte : J. Am. Chem. Soc., **69**, 14 (1947).

16) G. N. Dorofeenko, G. I. Zhungietu : Zhur. Obschei Khim., **35**, 589 (1965).

17) Org. Synthesis Sammelband, **III**, 593.

18) E. Ochiai : Yakugaku Zasshi, **61**, 298 (1941).

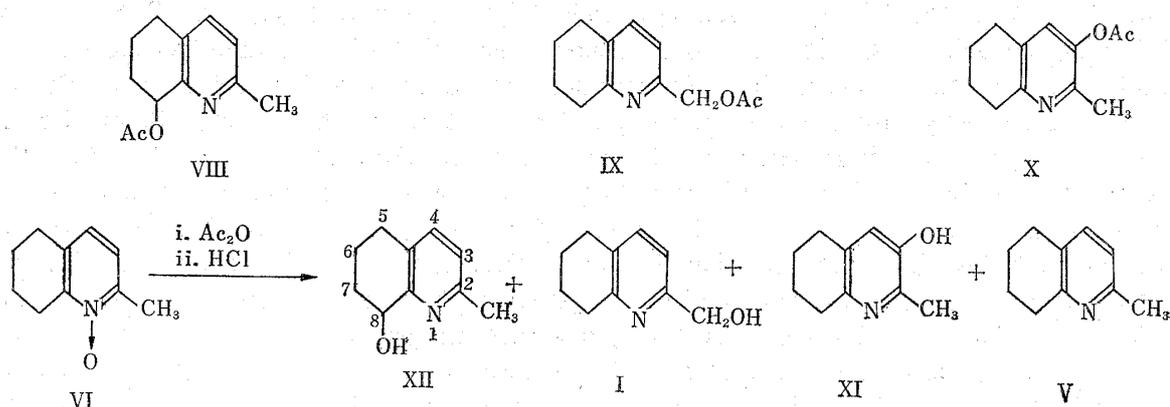
19) T. Ishii : *Ibid.*, **72**, 1317 (1952).

20) E. Ochiai, M. Ikehara : Dieses Bull., **2**, 72 (1954).

21) S. Hünig, E. Benzing, K. Hübner : Chem. Ber., **94**, 486 (1961).

22) N. Ikekawa, M. Maruyama, Y. Sato : Dieses Bull., **2**, 209 (1954).

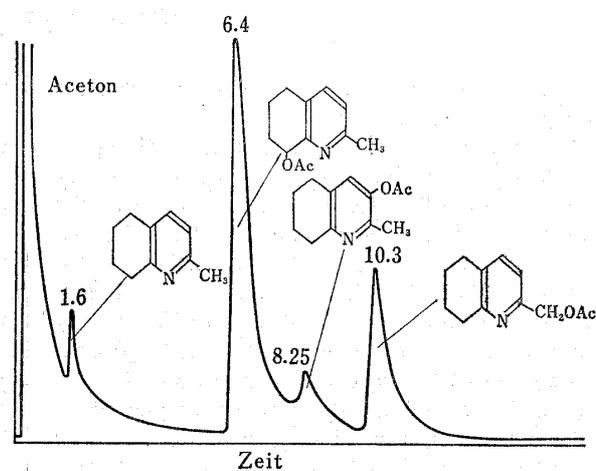
23) N. Ikekawa, Y. Sato : Dieses Bull., **2**, 400 (1954).



Schema 2.

Acetoxytetrahydrochinaldin betrachtet) erhalten. Das letztere, das zwischen 45°/3 mm. und 145°/1.5 mm. überdestillierte, erwies sich gaschromatographisch als Gemisch von vier Produkten (Abbild. 1). Zur Trennung der einzelnen Bestandteile wurde VII mit 20%iger Salzsäure verseift und durch Vakuum Destillation in die flüchtige und nicht flüchtige Fraktion getrennt. Von der nicht flüchtigen Fraktion wurde ein kristallinisches Produkt isoliert, das beim Umkristallisieren aus Äthanol-Chloroform Platten vom Schmp. 268° und von der Zusammensetzung C₁₀H₁₃ON (A) bildete. Die Verbindung (A) stellte ein phenolisches Derivat dar, welches eine purpurrote Färbung mit Eisenchlorid-Lösung zeigte und dessen Ultraviolett-Spektrum in alkoholischer Lösung beim Zusatz von Natronlauge eine markliche bathochromische Verschiebung zeigte. Ferner war es auch von 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin verschieden. Die Konstitution von A wurde somit als 3-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (XI) festgestellt. Die Mutterlauge von A, sowie die flüchtige Fraktion, zeigten nach Dünnschichtchromatographie dieselben vier Flecken. Sie wurden daher vereinigt und durch Alumina-Säule chromatographisch gereinigt. Die dabei zuerst mit *n*-Hexan eluierte flüssige Fraktion erwies sich als 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin (V). Die folgende mit *n*-Hexan-Benzol eluierte Fraktion ergab eine plattenförmige Base vom Schmp. 69~70° (B), die mit A isomer ist. Ferner die nächste mit Chloroform-Methanol (1%) eluierte Fraktion ergab noch eine mit B isomere Base vom Schmp. 103~104° (C) und schließlich wurde von der mit Chloroform-Methanol (10%) eluierten Fraktion eine kleine Menge A erhalten. Die gesamte Ausbeute von A, B bzw. C betrug 3.7, 44.5 bzw. 26.9% der Theorie.

Die beiden isomeren Basen B und C zeigten keine Färbung mit Eisenchlorid-Lösung und in ihren Infrarot-Spektren war je eine Bande bei 3500 bzw. 3427 cm⁻¹ vorhanden, die einer mit der Hydrogenbindung intramolekular gebundenen Hydroxylgruppe zuzuschreiben ist. Die Hydroxylgruppe in ihnen liegt daher auf der 2-Methyl- oder 8-Methylengruppe von V. Zur entscheidenden Prüfung beider Möglichkeiten wurden sie NMR-spektrographisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß B im Gegensatz



Abbild. 1. Gaschromatogramm der Umsetzungsprodukte des 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxides mit Essigsäureanhydrid

Shimadzu GC-1C 1.5% SE 30, 121°
Trägergas: N₂ 35 ccm/Min.

zum C ein singuletttes Methyl-Signal bei 7.55τ zeigt. Hieraus folgt, daß B 8-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (XII) und dementsprechend C 2-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin darstellt. Diese drei Hydroxyderivate I, XI und XII wurden durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in die entsprechenden Acetate X (Sdp.₁ 125°; Pikrat : Schmp. 114~115°), X (Prismen vom Schmp. 46~48° und vom Sdp.₁ 125°) und VIII (Sdp.₁ 130°; Pikrat : Schmp. 151~153°) bzw. übergeführt und ihre gaschromatischen Retentionszeiten sowie diejenige von V gemessen. Mit diesen Kontrollwerten wurde das Gaschromatogramm der Abbildung 1 wie dort bezeichnet festgestellt. Der Vergleich des Flächeninhaltes jeder Spitze im Chromatogramm zeigte, daß VIII, X und X im Verhältnis von 59:34:7 entstanden sind. Dieses Verhältnis, das mit demjenigen der chemisch isolierten Mengen der Verseifungsprodukte beinahe übereinstimmte, zeigt, daß bei der Reaktion von 5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd mit Essigsäureanhydrid, die 8-Methylengruppe sich reaktiver als die 2-Methylgruppe verhält.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte, die auf dem Yanagimoto-Mikroschmelzpunktmessungsapparat bestimmt wurden, sind nicht korrigiert worden.

4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (III)—Eine Suspension von 6.37 g. 4-Hydroxychinaldin auf 100 ccm. MeOH wurde mit 6 g. Raney-Ni (w-2) zugesetzt und beim initialen H₂-Druck von 90 kg./cm² 9 Stunden lang bei 150~160° umgeschüttelt. Nach dem Erkalten wurde die vom Katalysator abfiltrierte Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus CHCl₃-Aceton umkristallisiert. 5.05 g. Prismen vom Schmp. 248~249°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1630 (Laktam). C₁₀H₁₃ON—Ber.: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gef.: C, 73.30; H, 8.02; N, 8.53. Eine Mischprobe mit dem nach Hünig und seinen Mitarbeitern²¹⁾ hergestellten Präparat von 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (Schmp. 248~249°) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes und die IR-Spektren beider Präparate stimmten auch völlig überein.

4-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin (IV)—32.64 g. III wurden unter guter Kühlung in 200 g. POCl₃ gelöst und auf dem Ölbad unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, mit 10%iger NaOH alkalisch gemacht und mit CHCl₃ extrahiert. Die CHCl₃-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₃ 103~104°. Die Ausbeute betrug 34.66 g. Pikrat: gelbe Nadeln vom Schmp. 138~139° (aus Äther). C₁₀H₁₂NCl·C₆H₅O₇N₃—Ber.: C, 46.77; H, 3.68; N, 13.64. Gef.: C, 47.03; H, 3.91; N, 13.73.

5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin (V)—Eine Mischung von 18.17 g. IV, 70 ccm. MeOH und 20 g. 20%iger NaOH wurde mit 2 g. Pd-Kohle (Pd: 10%) katalytisch reduziert. H₂-Aufnahme: 2355 ccm. bei 13° und bei 758 mm. Hg Atmosphären Druck (ca. 1 Mol äquiv.) nach 5 Stunden. Die vom Katalysator abfiltrierte Reaktionslösung wurde eingedampft, der ölige Rückstand mit Äther extrahiert und über K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand rektifiziert. 13.05 g. farblose Flüssigkeit vom Sdp. 225°. UV $\lambda_{\text{max}}^{10\% \text{ EtOH}}$: 276~277 m μ (log ϵ : 3.83); $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$: 274 m μ (log ϵ : 3.71). C₁₀H₁₃N—Ber.: C, 81.58; H, 8.90; N, 9.52. Gef.: C, 81.82; H, 8.91; N, 9.61. Pikrat: gelbe Platten vom Schmp. 160° (aus verd. EtOH). C₁₀H₁₃N·C₆H₅O₇N₃—Ber.: C, 51.06; H, 4.29; N, 14.89. Gef.: C, 50.87; H, 4.28; N, 14.74.

Der nicht destillierte Rückstand ergab beim Zusatz einer geringen Menge Äther plattenförmige Kristalle, die abgesaugt und aus Äther umkristallisiert wurden. 0.42 g. Platten vom Schmp. 166~167°. C₂₀H₂₄N₂—Ber.: C, 82.14; H, 8.27; N, 9.58. Gef.: C, 81.77; H, 8.09; N, 9.92.

5,6,7,8-Tetrahydrochinaldin-1-oxyd (VI)—Eine Lösung von 29.5 g. V in 70 ccm. Eisessig wurde mit 20 ccm. 35%igem H₂O₂ zugesetzt und bei 75~80° erhitzt. Nach 3 Stunden wurden noch 20 ccm. 35%igem H₂O₂ zugesetzt und 12 Stunden lang weiter bei derselben Temperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck bis ca. 50 ccm. eingeengt, 50 ccm. Wasser zugesetzt, und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde nach dem Übersichten mit 100 ccm. CHCl₃ durch Zusatz einer geringen Menge von wässriger K₂CO₃-Pasta alkalisch gemacht und die CHCl₃-Schicht dekantiert. Der hinterbliebene Rückstand wurde noch mit 150 ccm. CHCl₃ extrahiert. Der vereinigte CHCl₃-Lösung wurde nach dem Trocknen über K₂CO₃ eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. 25 g. Destillat vom Sdp.₂ 142~144° erstarrte kristallinisch. Schmp. 82~84°. UV $\lambda_{\text{max}}^{10\% \text{ EtOH}}$: 254 m μ (log ϵ : 4.03); $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$: 274 m μ (log ϵ : 4.02). C₁₀H₁₃ON—Ber.: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gef.: C, 73.62; H, 8.09; N, 8.62. Pikrat: gelbe Nadeln vom Schmp. 99~99.5° (aus verd. EtOH). C₁₀H₁₃ON·C₆H₅O₇N₃—Ber.: C, 48.98; H, 4.11; N, 14.28. Gef.: C, 49.04; H, 4.27; N, 14.47.

Reaktion von VI mit Essigsäureanhydrid—Eine Lösung von 16.32 g. VI in 30 g. Essigsäureanhydrid wurde im Ölbad von 145° 5 Stunden lang erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert und 19.62 g. gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₃ 45°~Sdp._{1.5} 140° (VII)

erhalten. Ihr Gaschromatogramm zeigte das Vorliegen von vier Substanzen im Verhältnis von 8.4:54.3:6.4:30.9 (Abbild. 1). IR ν_{\max} cm^{-1} : 1735, 1240 ($\text{CH}_3\text{CO-O-}$).

Hydrolyse von VII mit 20%iger Chlorwasserstoffsäure—Eine Lösung von 19.15 g. VII in 150 ccm. 20%iger HCl wurde 1 Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit wässriger K_2CO_3 -Pasta alkalisch gemacht, mit CHCl_3 extrahiert und die CHCl_3 -Lösung nach dem Trocknen über K_2CO_3 eingedampft. Der Rückstand ergab bei Vakuumdestillation 9.98 g. Destillat vom Sdp.₂ 105~130° (Frakt. 1).

Der übriggebliebene Rückstand (4.18 g.) wurde in geringer Menge von CHCl_3 gelöst und stehengelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus EtOH- CHCl_3 umkristallisiert. 0.34 g. Platten vom Schmp. 268° (A). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$: 294 m μ (log ϵ : 3.79); $\lambda_{\max}^{0.1N \text{ NaOH}; \text{EtOH}=9:1}$ m μ (log ϵ): 241 (3.86), 313 (3.85). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ (XI)—Ber.: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gef.: C, 73.32; H, 7.85; N, 8.46. Eine Mischprobe mit 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochinaldin schmolz bei 201~226°.

Acetat: Säulen vom Schmp. 46~48° (aus Äther); Sdp.₁ 125°. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 1765, 1225 ($\text{CH}_3\text{CO-O-}$). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}\cdot\text{COCH}_3$ —Ber.: C, 70.22; H, 7.37; N, 6.82. Gef.: C, 70.06; H, 7.35; N, 7.11.

Dünnschichtchromatographie. Adsorbens: Kieselgel G, Merck. 0.25 mm. Dicke. Fließmittelsystem: Benzol/*n*-Hexan/Diäthylamin=7/2/1. Laufdistanz: 8 cm. Färbung: verkohlt.

Die Frakt. 1 sowie die Mutterlauge von A ergab vier Flecken von Rf-Werten 0.85, 0.64, 0.4 und 0.21.*⁴

Die Fraktion 1 und die Mutterlauge von A wurden vereinigt und durch eine Alumina-Säule (Al_2O_3 : 100 ccm.) chromatographisch gereinigt.

Die mit *n*-Hexan eluierte Fraktion ergab 0.52 g. (3.53%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 225°. Ihr IR-Spektrum stimmte mit demjenigen von V völlig überein. Pikrat: Schmp. 157°. Eine Mischprobe mit V-Pikrat schmolz bei 157°.

Die folgende Fraktion mit *n*-Hexan-Benzol ergab 6.95 g. Platten vom Schmp. 69~70° aus Äther-*n*-Hexan (B). IR $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$: 3500 cm^{-1} ; ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3120, 1086. NMR-Spektrum (CDCl_3) τ : 8.5~7.7 (4H: $\text{C}_6\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$, $\text{C}_7\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$), 7.55 (3H, Singulett: CH_3), 7.45~7.1 (2H: $\text{C}_8\langle\frac{\text{H}}{\text{OH}}\rangle$), 2.87 (Zentrumwert von J_{AB} , 2H, Quadruplett: $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_4\text{-H}$). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ (XII)—Ber.: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gef.: C, 73.80; H, 7.88; N, 8.46.

Acetat: vom Sdp.₁ 130° (VIII). IR ν_{\max} cm^{-1} : 1735, 1240 ($\text{CH}_3\text{CO-O-}$); VIII-Pikrat: gelbe Nadeln vom Schmp. 151~153°. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ —Ber.: C, 49.77; H, 4.18; N, 12.90. Gef.: C, 49.71; H, 4.25; N, 12.64.

Der mit CHCl_3 -MeOH (1%) eluierte Fraktion ergab 4.20 g. Platten vom Schmp. 103~104° aus CHCl_3 -Äther (C). IR $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$: 3427 cm^{-1} ; ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3180~3120, 1081. NMR-Spektrum (CDCl_3) τ : 8.4~7.9 (4H: $\text{C}_6\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$, $\text{C}_7\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$), 7.5~6.9 (4H: $\text{C}_5\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$, $\text{C}_8\langle\frac{\text{H}}{\text{H}}\rangle$), 5.5~5.2 (3H: $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.83 (Zentrumwert von J_{AB} , 2H: Quadruplett: $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_4\text{-H}$). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ (I)—Ber.: C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Gef.: C, 73.54; H, 8.18; N, 8.36.

Acetat: vom Sdp.₁ 125° (K). IR ν_{\max} cm^{-1} : 1743, 1225~1235 ($\text{CH}_3\text{CO-O-}$); K-Pikrat: gelbe Nadeln vom Schmp. 114~115° aus Äther. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ —Ber.: C, 49.77; H, 4.18; N, 12.90. Gef.: C, 49.55; H, 4.15; N, 12.88.

Die mit CHCl_3 -MeOH (10%) eluierte Fraktion ergab 0.23 g. Platten vom Schmp. 268° und wurde durch eine Mischprobe mit A identifiziert.

In diesem Versuch wurden die gaschromatographische und die NMR-spektrographische Messungen im Institut für physikalische und chemische Forschungen unter freundlichen Sorgen von Herren Dr. A. Tahara, Dr. N. Ikekawa und Dr. O. Hoshino, die IR-spektrographische Untersuchung der Hydrogenbindung von Herrn Dr. T. Kubota des Forschungslaboratoriums der Shionogi A. G. und die Mikroanalysen von Herrn D. Ōhata im hiesigen Laboratorium durchgeführt, wofür wir ihnen zu großem Dank verpflichtet sind.

*⁴ Dieser Fleck wurde als derjenige von XI festgestellt.