

**225. G. Menschikoff, M. Lossik und A. Orechhoff: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, VIII. Mittel.<sup>1)</sup>: Über einige Oxydationsprodukte des Anabasis.**

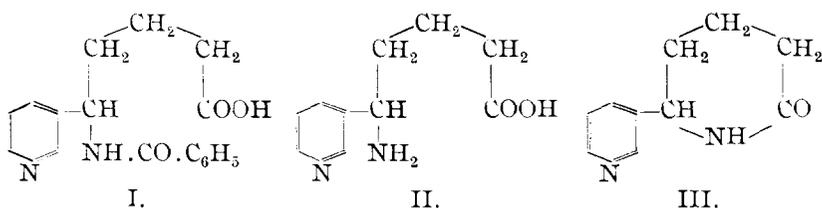
[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chemisch-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 25. Mai 1934.)

Der Übergang vom Piperidin zum Piperidon ist bekanntlich<sup>2)</sup> von einer Steigerung seiner pharmakologischen Aktivität und vom Auftreten einer strychnin-artigen Krampf-Wirkung begleitet. Es interessierte uns deshalb zu erfahren, wie sich die Verhältnisse beim Anabasin gestalten würden, welchem ja die Konstitution eines  $\beta$ -( $\alpha'$ -Piperidino)-pyridins zukommt.

Wir haben daher das *N*-Benzoyl-anabasin<sup>3)</sup> der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Schotten<sup>4)</sup> hat bei der Oxydation des Benzoylpiperidins die Benzoylamino-valeriansäure erhalten; ein analoger Reaktionsverlauf war auch beim Anabasin zu erwarten.

Es gelang uns in der Tat, die erwartete  $\delta$ -Benzoylamino- $\delta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-valeriansäure (I), als gut krystallisierenden Körper vom Schmp. 146<sup>0</sup> zu erhalten. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß dabei vollständige Racemisierung eintritt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure läßt sich die Benzoylgruppe leicht اسپalten, was zur Bildung des krystallinischen Dichlorhydrats der  $\delta$ -Amino- $\delta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-valeriansäure (II) führt. Die freie Amino-pyridyl-valeriansäure ist unbeständig und geht sehr leicht in ihr Lactam — das  $\alpha'$ -( $\beta'$ -Pyridyl)- $\alpha$ -piperidon (III) — über. Es genügt hierzu, das Dichlorhydrat mit Bicarbonat zu neutralisieren und auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen; ebenso geht das Chlorhydrat beim längerem Kochen mit absol. Alkohol in das Lactam über. Präparativ am einfachsten erhält man diesen Körper durch trocknes Erhitzen des Chlorhydrats auf 160<sup>0</sup>.



Was nun die pharmakologischen Eigenschaften dieser Körper betrifft, so weisen sie, wider Erwarten, eine beträchtliche Aktivitäts-Abnahme, im Vergleich zum Anabasin, auf. Eine dem Piperidon analoge Krampf-Wirkung war bei ihnen nicht zu konstatieren.

**Beschreibung der Versuche.**

Oxydation des Benzoyl-anabasis zur  $\delta$ -Benzoylamino- $\delta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-valeriansäure.

20 g Benzoyl-anabasin und 1 l Wasser werden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und die entstandene Emulsion unter sehr energischem

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: B. 67, 289 [1934].

<sup>2)</sup> Schotten, B. 21, 2244 [1888].

<sup>3)</sup> B. 64, 271 [1931].

<sup>4)</sup> Schotten, B. 17, 2544 [1884].

Rühren (Wittscher Rührer) mit einer Lösung von 17 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser allmählich versetzt. Nach 2-stdg. Erhitzen ist die Reaktion beendet; man saugt den Braunstein ab und engt das Filtrat auf 40 ccm ein. Die eingedampfte Lösung wird durch Ausäthern vom unveränderten Benzoyl-anabasin befreit und allmählich mit 25 ccm  $n/1$ -Salzsäure versetzt. Nach  $1/2$ -stdg. Stehen beginnt die Säure sich krystallinisch abzuscheiden. Man gibt noch 15—20 ccm  $n/1$ -Salzsäure hinzu, saugt die Säure ab und krystallisiert sie aus Wasser oder Essigester um. Farblose Nadeln, Schmp. 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser; unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Ausbeute 6 g, neben 5 g zurückgewonnenem Benzoyl-anabasin.

0.1456 g Sbst.: 0.3682 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1597 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.45, H 6.04, N 9.40.  
Gef. „, 68.97, „, 6.12, „, 9.58.

#### Dichlorhydrat der Pyridyl-amino-valeriansäure.

20 g Benzoylamino-pyridyl-valeriansäure werden mit 100 ccm 12 *n*-Salzsäure in einer Druckflasche 12 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoesäure abgesaugt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand mit absol. Alkohol gewaschen. Schmp. 172°.

0.0953 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1560 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 2.999 mg Sbst.: 0.270 ccm N (14°, 737 mm). 0.1512 g Sbst.: 11.30 ccm  $n/16$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2HCl. Ber. C 44.96, H 5.99, N 10.49, Cl 26.56.  
Gef. „, 44.64, „, 6.13, „, 10.24, „, 26.50.

#### Lactam der Pyridyl-amino-valeriansäure: $\alpha'$ -( $\beta''$ -Pyridyl)- $\alpha$ -piperidon.

30 g Dichlorhydrat der Pyridyl-amino-valeriansäure wurden 3 Stdn. im Trockenschrank auf 160° erhitzt, die erhaltene Masse in wenig Wasser gelöst, mit Bicarbonat schwach-alkalisch gemacht, und mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein krystallinischer Rückstand. Ausbeute 13 g (= 65% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Lange, dünne, farblose Nadeln. Schmp. 147—147.5°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

0.1254 g Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 5.051 mg Sbst.: 0.693 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.90.  
Gef. „, 68.20, „, 6.94, „, 15.79.