

konz. Salpetersäure angesäuert und als Salz mit Äther ausgefällt. Das Ester-Nitrat läßt sich gut aus Essigester umkrystallisieren. Es kommt in schönen, dicken Nadeln vom Schmp. 124°. Zum Unterschied vom Ester-Nitrat vom Schmp. 117° gibt es kein schwerlösliches Pikrat oder Pikrolonat. Beide Ester-Nitrate zusammen geben eine starke Schmelzpunkts-Depression.

4.392 mg Sbst.: 6.155 mg CO<sub>2</sub>, 2.010 mg H<sub>2</sub>O. — 2.250 mg Sbst.: 0.389 ccm N (25°, 739 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 38.75, H 5.07, N 19.37.

Gef. „ 38.38, „ 5.08, „ 19.39.

Verseifung des Esters C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: 50 mg Ester-Nitrat werden mit methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure kongo-sauer gemacht und zur Trockne gedampft. Mit absol. Alkohol wird vom Kochsalz abgetrennt und die Säure mit Äther ausgefällt. Weder aus Alkohol mit Äther, noch aus Wasser mit Aceton läßt sie sich krystallisiert erhalten. Sie schmilzt bei 175° unt. Zers.; von Natriumchlorid-Resten läßt sie sich schwer befreien.

3.039 mg Sbst.: 5.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.400 mg H<sub>2</sub>O. — 2.110 mg Sbst.: 0.401 ccm N (25°, 765 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 47.60, H 4.76, N 22.22.

Gef. „ 47.70, „ 5.12, „ 22.95.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt läßt sich die 4-Methylimidazol-2-carbonsäure sehr glatt zu 4-Methylimidazol decarboxylieren. Das Methylimidazol wurde als Pikrat vom Schmp. 159—160° isoliert.

Oxydation mit Chromsäure: 740 mg 4-Methyl-2-styryl-imidazol werden mit 1.2 g Chromsäure in schwefelsaurer Lösung 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Oxydations-Mischung wird mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Äther erhält man 80 mg weiße Krystalle vom Schmp. 146.5°, die sich nach ihrer Analyse als Zimtsäure-amid erwiesen.

#### 448. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Jiro Yokoyama: Ring-Erweiterung von Indolizidin zur Nor-lupinan-Reihe (II. Mitteil.<sup>1)</sup> über Pyrrolidin-Derivate).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität, Tokio.]

(Eingegangen am 9. November 1935.)

Das Vorkommen des Nor-lupinan-Ringes in den Leguminosen-Alkaloiden ist seit seiner Entdeckung durch P. Karrer<sup>2)</sup> immer allgemeiner festgestellt worden<sup>3)</sup>. Der Nor-lupinan-Ring ist auch von einigen Forschern<sup>4)</sup> schon synthetisch dargestellt worden. Da gewisse Indolizidin-Derivate aus  $\alpha$ -Picolin ziemlich leicht zugänglich geworden sind und ihre Konstitution festgestellt ist<sup>5)</sup>, wollten wir sie nach folgendem Schema in die entsprechenden Nor-lupinan-Derivate überführen:

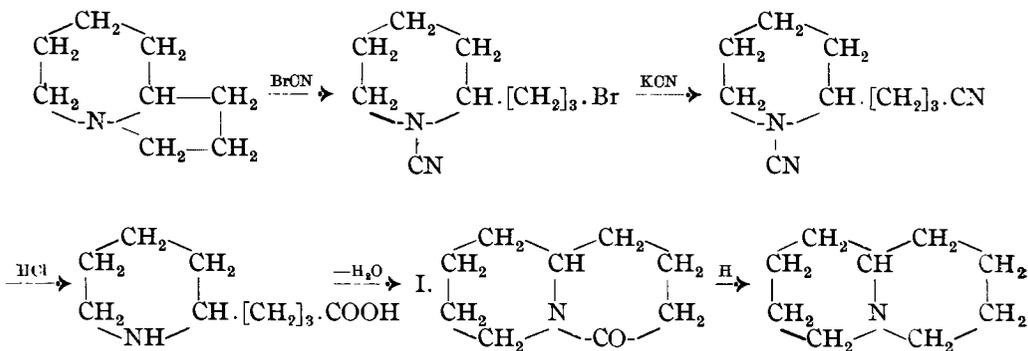
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. **67**, 1011 [1934].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 1062 [1928]; vergl. dazu K. Winterfeld u. F. Holschneider, B. **64**, 137 [1931]; G. R. Clemo u. R. Raper, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1927.

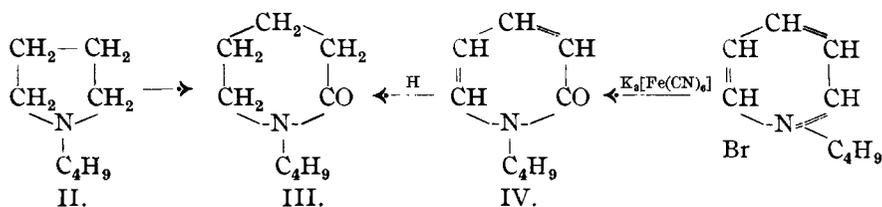
<sup>3)</sup> K. Winterfeld u. A. Kneuer, B. **64**, 150 [1931]; E. Späth u. F. Galinovsky, B. **65**, 1526 [1932]; H. Kondo, E. Ochiai, K. Tsuda u. S. Yoshida, B. **68**, 570 [1935].

<sup>4)</sup> K. Winterfeld u. F. Holschneider, A. **499**, 109; B. **66**, 1338 [1933]; G. R. Clemo, G. R. Ramage u. R. Raper, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2959.

<sup>5)</sup> B. **67**, 1016 [1934].

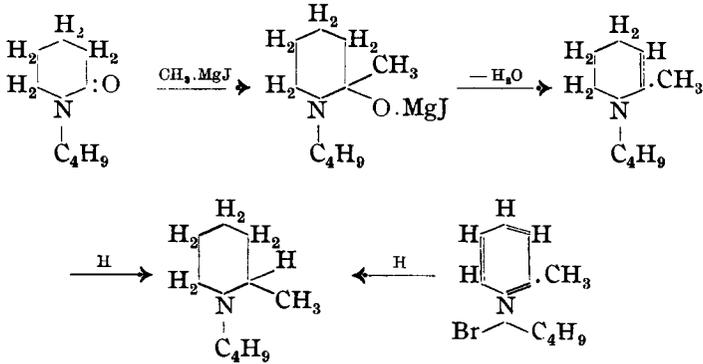


Die Reaktion verläuft in gewünschter Richtung bis zum  $\alpha$ -Nor-lupinon (I). Ausgehend von Indolizidin bzw. 2-Methyl-indolizidin konnten wir ohne Störung  $\alpha$ -Nor-lupinon<sup>6)</sup> (Sdp.<sub>3</sub> 105°; Hydrochlorid: Schmp. 146—147°) bzw. 3-Methyl- $\alpha$ -nor-lupinon (Sdp.<sub>2</sub> 107°; Platindoppelsalz: Zers.-Pkt. 176°) erhalten. Um den Reaktionsverlauf aufzuklären und damit die Konstitution der Endprodukte sicherzustellen, wurde *N-n*-Butyl-pyrrolidin (II) nach einem analogen Schema bis zum *N-n*-Butyl-piperidon (III) aufgebaut, welches sich mit dem durch Druck-Hydrierung von *N-n*-Butyl- $\alpha$ -pyridon (IV) erhaltenen Produkt als identisch erwies:



Die Umwandlung dieser Lactam-Verbindungen in die entsprechenden tertiären Amine macht aber Schwierigkeiten. Weder durch Reduktion nach Clemmensen, noch mit Natrium und Amylalkohol oder auf elektrochemischem Wege nach Tafel ließ sie sich zum Ziel führen. Läßt man jedoch Methyl-magnesiumjodid auf *N*-Butyl-piperidon einwirken, so wandelt es sich in eine sauerstoff-freie Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  (Sdp.<sub>11</sub> 85—90°), die in Form ihres kristallinischen Jodhydrates (Schmp. 166.5°) gut isoliert werden konnte. Die Base ist an der Luft ziemlich unbeständig; durch Druck-Hydrierung läßt sie sich in ein Dihydroderivat (Sdp.<sub>60</sub> 115—120°) überführen. Der direkte Vergleich des letzteren mit dem aus  $\alpha$ -Picolin-Butylbromid auf reaktivem Wege dargestellten *N*-Butyl- $\alpha$ -pipecolin erwies die Identität. Die Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  stellt also das ( $\Delta^2$ )-*N*-Butyl- $\alpha$ -pipecolein dar. Diese Reaktionen kann man durch folgende Formelreihe wiedergeben:

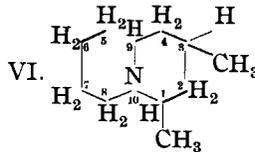
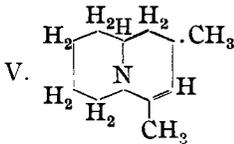
<sup>6)</sup> Clemo, Ramage u. Raper, Journ. chem. Soc. London 1932, 2959, haben es bei der Esterifizierung von  $\alpha$ -Piperidino-buttersäure als Nebenprodukt erhalten. Sie geben jedoch nur seinen Siedepunkt (Sdp.<sub>20</sub> 146°) an, so daß eine sichere Identifizierung nicht möglich war.



Mit Hilfe eines analogen Reaktions-Verlaufes konnten wir vom 3-Methyl- $\alpha$ -nor-lupinon über das ( $\Delta^1$ )-1.3-Dimethyl-nor-lupinan (Sdp.<sub>22</sub> 115°; Jodhydrat: Zers.-Pkt. 237°) (V) zum 1.3-Dimethyl-nor-lupinan (VI) gelangen, einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>69</sub> 127°, welche die folgenden Derivate ergab.

Hydrochlorid: Zers.-Pkt. 280°.  
Perchlorat: Zers.-Pkt. 228°.

Pikrat: Schmp. 142.5°.  
Jodmethylat: Schmp. 168°.



### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des *N-n*-Butyl- $\alpha$ -piperidons.

*N-n*-Butyl-pyrrolidin: 55 g Pyrrol wurden mit 30 g Kali 60 Stdn. unter Benzol im Sieden erhalten; dann wurden 40 g *n*-Butylbromid hinzugefügt. Nach weiterem 27-stdg. Erhitzen ging das hierbei erhaltene *N*-Butylpyrrol im Vakuum von 55 mm bei 93° über; Ausbeute 48.2 g.

Die gesamte Base wurde dann in 60 ccm Eisessig gelöst, 5 g Platinoxid zugegeben und unter einem Druck von etwa 30 Pfund katalytisch hydriert. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der basische Teil abgetrennt, mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoiliert und die unveränderte tertiäre Base rektifiziert. Sdp.<sub>69</sub> 88°; Ausbeute 40 g.

Pikrat: Nadeln aus Alkohol, Schmp. 124.5°.

Jodmethylat: Schmp. 183°.

Platindoppelsalz: Schmp. 122.5°.

5.430 mg Sbst.: 5.844 mg CO<sub>2</sub>, 2.500 mg H<sub>2</sub>O, 1.586 mg Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 28.90, H 5.46, Pt 29.38.

Gef. „ 29.35, „ 5.15, „ 29.21.

*N*-Butyl-pyrrolidin-Bromcyanid: Eine Lösung von 2 g *N*-Butylpyrrolidin in 20 ccm wasser-freiem Benzol wurde auf dem Wasserbade erwärmt und unter Umrühren eine Lösung von 1.7 g Bromcyan in 17 ccm Benzol im Verlauf von 30 Min. eingetropft. Nach dem Entfernen des Benzols

in Vakuum wurde der Rückstand mit stark verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand, ein braunes Öl, ergab bei der Destillation 2.45 g farbloses Bromcyanid; Sdp.  $0.01$  120°.

5.129 mg Sbst.: 0.539 ccm N (10.7°, 761 mm).

$C_9H_{17}Br$ . Ber. N 12.0. Gef. N 12.41.

$\omega$ -Cyanobutyl-butylamincyanid,  $CN.[CH_2]_4.N(C_4H_9).CN$ : 2.45 g Bromcyanid und 2 g Cyankalium wurden in wäßrigem Alkohol gelöst, 2 Stdn. im Sieden erhalten und über Nacht stehen gelassen. Die von Bromkalium befreite Lösung wurde eingedampft, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Zur Entfernung des basischen Anteils wurden die Äther-Auszüge mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Dicyanid als dickflüssiges Öl erhalten. Sdp.<sub>1</sub> 167°. Ausbeute 1.2 g.

2.695 mg Sbst.: 0.527 ccm N [10.8°, 764 mm).

$C_{10}H_{17}N_2$ . Ber. N 23.45. Gef. N 23.17.

$\omega$ -Butylamino-*n*-valeriansäurenitril: Die oben erwähnte Salzsäure-Lösung wurde mit Pottasche stark alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Glaubersalz fraktioniert. Sdp.<sub>9</sub> 125°.

Hydrochlorid: Nadeln aus Essigester, Schmp. 211°.

3.317 mg Sbst.: 6.991 mg  $CO_2$ , 2.897 mg  $H_2O$ . — 4.052 mg Sbst.: 0.507 ccm N (12°, 765 mm).

$C_9H_{13}N_2.HCl$ . Ber. C 57.97, H 10.38, N 14.7.

Gef. „ 57.48, „ 9.77, „ 14.78.

$\omega$ -Butylamino-*n*-valeriansäure: 0.5 g Dicyanid wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft und mit Aceton digeriert. Beim Einengen der Aceton-Lösung schied sich das Hydrochlorid krystallinisch aus; Nadeln aus Aceton-Äther, Schmp. 124.5°. Ausbeute 0.35 g.

2.995 mg Sbst.: 5.661 mg  $CO_2$ , 2.376 mg  $H_2O$ . — 5.557 mg Sbst.: 0.338 ccm N (10°, 761 mm).

$C_9H_{19}O_2N.HCl$ . Ber. C 51.52, H 9.61, N 6.68.

Gef. „ 51.55, „ 8.87, „ 7.20.

Die analoge Verseifung von  $\omega$ -Butylamino-*n*-valeriansäurenitril gab ein krystallinisches Hydrochlorid von Schmp. 124.5°, das durch eine Mischprobe mit  $\omega$ -Butylamino-*n*-valeriansäure-Hydrochlorid identifiziert wurde.

Dieses Hydrochlorid wurde im heißem Wasser gelöst, mit frisch dargestelltem Silbercarbonat geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, von Silbersulfid durch Zentrifugieren befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei blieb die freie Aminosäure als ein Krystallisat zurück, das nach dem Umlösen aus Alkohol-Aceton nadelförmige Krystalle vom Schmp. 112.5° bildete.

*N-n*-Butyl- $\alpha$ -piperidon: 1 g Aminosäure wurde 20 Min. auf 150° erhitzt, dann im Vakuum von 5 mm destilliert und das Destillat in Äther aufgenommen. Die mit Glaubersalz getrocknete Äther-Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert, wobei der Hauptteil unter

5 mm Druck bei 120° übergang. Das Piperidon ist leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 0.7 g.

6.246 mg Sbst.: 0.487 ccm N (13.4°, 759 mm).

$C_9H_{17}ON$ . Ber. N 9.02. Gef. N 9.09.

Platindoppelsalz: Nadeln, Schmp. 150—151°.

3.946 mg Sbst.: 0.772 mg Pt.

$[(C_9H_{17}ON)_2, HCl]_2PtCl_4$ . Ber. Pt 18.94. Gef. Pt 19.57.

*N-n*-Butyl- $\alpha$ -piperidon aus *N-n*-Butyl- $\alpha$ -pyridon: Das aus 20 g Pyridin und 35 g *n*-Butylbromid erhaltene Pyridin-Butylbromid (Schmp. 97—98°) wurde in Wasser gelöst; in diese Lösung wurde unter Turbinieren eine Lösung von 130 g Kaliumferricyanid und 60 g Kali in 450 ccm Wasser bei 20—30° eingetropft. Danach wurde noch 5 Stdn. weiter turbiniert, wobei sich eine gelbe, ölige Schicht ausschied. Das Gemisch wurde dann mit Kali gesättigt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand siedete im Vakuum von 2 mm bei 35°. Ausbeute 15 g. Er zeigte die van de Moersche Farbenreaktion der Pyridon-Derivate. Das gesamte Pyridon wurde mit Platinoxid unter einem Druck von etwa 30 Pfund katalytisch hydriert, wobei 10 g *N-n*-Butyl- $\alpha$ -piperidon<sup>7)</sup> (Sdp.<sub>5</sub> 120°) erhalten wurden.

Platindoppelsalz: Nadeln, Schmp. 150—151°. Eine Mischprobe dieses Salzes mit dem entsprechenden Derivat aus *N-n*-Butyl-pyrrolidin schmolz ebenfalls bei 150° bis 151°.

#### Darstellung des 3-Methyl-nor-lupinons.

$\alpha$ -[3-Cyan-2-methyl-propyl]-piperidincyanid: 7.6 g nach der Vorschrift von Ochiai und Tsuda<sup>8)</sup> dargestelltes 2-Methyl-indolizidin-Bromcyanid wurden mit 4 g Kaliumcyanid zur Einwirkung gebracht. Nach der analogen Behandlung wie beim *N*-Butyl-pyrrolidin-Bromcyanid wurden 1.6 g Dicyanid vom Sdp.<sub>0.003</sub> 159° erhalten.

3.251 mg Sbst.: 0.634 ccm N (17.4°, 753 mm).

$C_{11}H_{17}N_3$ . Ber. N 21.98. Gef. N 22.26.

3- $\alpha$ -Piperidino-2-methyl-buttersäure: 1.6 g Dicyanid wurden mit konz. Salzsäure verseift und das so erhaltene Amino-säure-Hydrochlorid aus Aceton umkrystallisiert: Tafeln vom Schmp. 145°. Ausbeute 1 g.

3.803 mg Sbst.: 7.556 mg CO<sub>2</sub>, 2.937 mg H<sub>2</sub>O. — 5.718 mg Sbst.: 0.303 ccm N (14°, 759 mm).

$C_{10}H_{19}O_2N, HCl$ . Ber. C 54.4, H 9.1, N 6.32.

Gef. „ 54.19, „ 8.64, „ 6.16.

3-Methyl- $\alpha$ -nor-lupinon: Das Hydrochlorid der eben beschriebenen Amino-säure wurde in Wasser gelöst, mit Silbercarbonat und dann mit Schwefelwasserstoff aufgearbeitet. Die so erhaltene freie Amino-säure wurde zuerst 20 Min. auf 150° erhitzt und dann im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>2</sub> 107°.

2.780 mg Sbst.: 7.368 mg CO<sub>2</sub>, 2.412 mg H<sub>2</sub>O. — 3.740 mg Sbst.: 0.274 ccm N (12.6°, 763 mm).

$C_{10}H_{17}ON$ . Ber. C 72.0, H 10.2, N 8.38.

Gef. „ 72.28, „ 9.70, „ 8.61.

Platindoppelsalz: Prismen, Zers.-Pkt. 175°.

<sup>7)</sup> C. R $\ddot{a}$ th, A. 489, 107, hat dasselbe Produkt durch Butylieren von  $\alpha$ -Pyridon-kalium erhalten. Er gibt aber nur den Siedepunkt (Sdp.<sub>11</sub> 130—131°) an, so daß sich ein direkter Vergleich nicht durchführen läßt.

<sup>8)</sup> B. 67. 1020 [1934].

Darstellung des  $\alpha$ -Nor-lupinons.

$\alpha$ -[ $\omega$ -Cyan-propyl]-piperidincyanid: Das nach der Vorschrift von Ochiai und Tsuda<sup>9)</sup> aus 2.5 g Indolizidin und 3.2 g Bromcyan dargestellte Bromcyanid wurde mit 2.6 g Cyankalium zur analogen Reaktion wie oben gebracht. Sdp.<sub>0-12</sub> 175°. Ausbeute 1.3 g.

3.221 mg Sbst.: 0.679 ccm N (24.3°, 751 mm).

$C_{10}H_{16}N_3$ . Ber. N 23.70. Gef. N 23.44.

$\omega$ - $\alpha$ -Piperidino-buttersäure: 1 g Dicyanid, mit konz. Salzsäure verseift, lieferte 1.3 g Amino-säure-Hydrochlorid (Nadeln, Schmp. 188—189°).

3.311 mg Sbst.: 6.434 mg CO<sub>2</sub>, 2.447 mg H<sub>2</sub>O. — 4.755 mg Sbst.: 0.303 ccm N (25.3°, 760 mm).

$C_9H_{17}O_2N, HCl$ . Ber. C 52.4, H 8.7, N 6.74.

Gef. „ 53.00. „ 8.27. „ 7.14.

$\alpha$ -Nor-lupinon: 1.2 g Hydrochlorid wurden analog wie oben von Salzsäure befreit, durch Erhitzen auf 150° entwässert und im Vakuum fraktioniert. Sdp.<sub>3</sub> 105°. Ausbeute 0.55 g.

4.304 mg Sbst.: 11.230 mg CO<sub>2</sub>, 3.515 mg H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{15}ON$ . Ber. C 70.6, H 9.8. Gef. C 71.16, H 9.13.

Hydrochlorid: Prismen aus HCl-haltigem Essigester, Schmp. 146—147°.

3.369 mg Sbst.: 7.068 mg CO<sub>2</sub>, 2.673 mg H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{15}ON, HCl$ . Ber. C 57.30, H 8.5. Gef. C 57.22, H 8.87.

Versuche zur Reduktion des *N-n*-Butyl- $\alpha$ -piperidons.

Elektrochemische Reduktion nach Tafel: 1.5 g Base wurden in 30 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und an präparierten Blei-Kathoden mit der Stromdichte 4 Amp./30 qcm bei etwa 45° der elektrochemischen Reduktion unterworfen. Dauer der Elektrolyse 10 Stdn. Die Kathoden-Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und der ausgeschiedene basische Teil in Äther aufgenommen. Nach der Vakuum-Destillation des Äther-Rückstandes wurde 1 g einer nach Butyl-piperidon riechenden Flüssigkeit vom Sdp.<sub>5</sub> 115° erhalten. Sie lieferte ein nadelförmiges Platindoppelsalz vom Schmp. 150—151°, welches durch eine Mischprobe mit demselben Salz des *N*-Butyl-piperidons identifiziert wurde.

Eine Lösung von 1.5 g Base in 30 ccm 70-proz. Schwefelsäure wurde an amalgamierten Blei-Kathoden mit der Stromdichte 4 Amp./30 qcm bei 60—70° elektrochemisch reduziert. Dauer der Elektrolyse 50 Stdn. Bei diesem Versuch wurde ebenfalls nur das unveränderte Piperidon erhalten.

Reduktion nach Clemmensen: 1 g Base wurde in viel konz. Salzsäure gelöst; dann wurde überschüssiges amalgamiertes Zink zugegeben und unter lebhaftem Sieden 20 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Kali gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Bei der Vakuum-Destillation des Äther-Rückstandes wurden einige Tropfen Base erhalten, die sich mit dem Ausgangsmaterial als identisch erwies.

Reduktion nach Ladenburg: 1.5 g Base wurden in 25 ccm wasser-freiem Amylalkohol gelöst und in der Siedehitze mit 3.5 g Natrium in Stücken in rascher Folge versetzt. Nach 5 Stdn. hatte sich das Natrium gelöst. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wurde einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit Kali stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand gab bei der Vakuum-Destillation die folgenden

<sup>9)</sup> B. 67, 1021 [1934].

2 Fraktionen: I) Sdp.<sub>95</sub> 70—100°, einige Tropfen. II) Sdp.<sub>5</sub> 115—120°, 0.8 g. Die zweite Fraktion lieferte ein Platindoppelsalz vom Schmp. 150—151°, welches durch eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial identifiziert wurde. Die erste Fraktion wurde nicht näher untersucht.

Reduktion des Nor-lupinons nach Ladenburg: Als 0.5 g  $\alpha$ -Nor-lupinon in siedendem wasser-freiem Amylalkohol mit überschüssigem Natrium reduziert wurden, ließ sich bei der analogen Aufarbeitung ebenfalls nur das Ausgangsmaterial erhalten.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *N*-Butyl-piperidon.

$\Delta^1$ -*N*-*n*-Butyl- $\alpha$ -pipecolein: In das aus 1.5 g Magnesium, 8.8 g Jodmethyl und 30 ccm wasser-freiem Äther dargestellte Grignard-Reagens wurde eine Lösung von 5 g *N*-*n*-Butyl- $\alpha$ -piperidon in 20 ccm Äther eingetropf. Dann wurde das Gemisch noch 2 Stdn. im Sieden erhalten, wobei die zuerst ölig ausgeschiedene untere Schicht breiartig erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde vom Lösungsmittel befreit, der hinterbliebene Krystallbrei unter Feuchtigkeits-Abschluß noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, mit Salmiak-Lösung zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterließ eine Krystallmasse, die beim Umlösen aus Essigester in farblose Nadeln vom Schmp. 166.5° überging.

4.640 mg Sbst.: 7.224 mg CO<sub>2</sub>, 2.934 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N, HJ. Ber. C 42.74, H 7.17. Gef. C 42.46, H 7.07.

Das gesamte Jodhydrat wurde in Wasser gelöst, mit Kali alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand ging unter 11 mm Druck bei 85—90° über; Ausbeute 2.8 g.

*N*-*n*-Butyl- $\alpha$ -pipecolin: Das gesamte *N*-Butyl-pipecolein wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, 0.5 g Platinoxid zugefügt und unter einem Druck von etwa 30 Pfund katalytisch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug rund 600 ccm. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsgemisches wurden 2 g einer stark basischen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>60</sub> 115—120° erhalten.

Hydrochlorid: Nadeln, Schmp. 177.5°.

3.100 mg Sbst.: 7.112 mg CO<sub>2</sub>, 3.217 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N, HCl. Ber. C 62.62, H 11.57. Gef. C 62.57, H 11.62.

Pikrat: Nadeln, Schmp. 116°.

Perchlorat: Prismen, Schmp. 127.5°.

10 g  $\alpha$ -Picolin-Butylbromid wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Platinoxid unter einem Druck von etwa 30 Pfund hydriert; es konnten nach der Aufarbeitung des Reduktionsgemisches 6 g einer stark basischen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>66</sub> 111° erhalten werden.

Hydrochlorid: Nadeln, Schmp. 177.5°.

3.273 mg Sbst.: 7.441 mg CO<sub>2</sub>, 3.262 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N, HCl. Ber. C 62.62, H 11.57. Gef. C 62.01, H 11.15.

Pikrat: Nadeln, Schmp. 116°.

Golddoppelsalz: Prismen, Schmp. 114°.

Jodmethylat: Prismen, Schmp. 224°.

Perchlorat: Prismen, Schmp. 127.5°.

Bromhydrat: Prismen, Schmp. 203°.

Jodhydrat: Nadeln, Schmp. 193°.

Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte des *N-n*-Butyl- $\alpha$ -pipercolin-Hydrochlorids, -Pikrats und -Perchlorats nach beiden Darstellungen lehrt die folgende Zusammenstellung:

|                  | Aus <i>N</i> -Butyl-piperidon | Mischprobe    | Aus $\alpha$ -Picolin-Brombutylat |
|------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Pikrat. . . . .  | Schmp. 115.5°                 | Schmp. 115.5° | Schmp. 116°                       |
| Perchlorat . . . | Schmp. 127.5°                 | Schmp. 127.5° | Schmp. 127.5°                     |

### Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf 3-Methyl- $\alpha$ -nor-lupinon.

$\Delta^1$ -1.3-Dimethyl-nor-lupinen: Wurde genau nach der beim  $\Delta^2$ -*N-n*-Butyl-pipercolin gegebenen Vorschrift dargestellt. Ausgehend von 2 g 3-Methyl- $\alpha$ -nor-lupinon, 0.6 g Magnesium und 3.6 g Jodmethyl, konnten wir 0.9 g  $\Delta^1$ -1.3-Dimethyl-nor-lupinen von Sdp.<sub>22</sub> 115° erhalten.

Jodhydrat: Nadeln aus Aceton-Essigester, Zers.-Pkt. 237°.

3.143 mg Sbst.: 5.251 mg CO<sub>2</sub>, 1.846 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N, HJ. Ber. C 45.04, H 6.87. Gef. C 45.57, H 6.57.

1.3-Dimethyl-nor-lupinan: Das gesamte Dimethyl-nor-lupinen wurde mit Platinoxid unter einem Druck von etwa 30 Pfund katalytisch hydriert. Die erhaltene Base siedete im 69-mm-Vakuum bei 127°. Ausbeute 0.65 g.

Hydrochlorid: Nadeln, Zers.-Pkt. 280°.

3.187 mg Sbst.: 7.533 mg CO<sub>2</sub>, 2.907 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N, HCl. Ber. C 65.0, H 10.8. Gef. C 64.47, H 10.21.

Perchlorat: Prismen, Zers.-Pkt. 228°.

Pikrat: Prismen, Schmp. 142.5°.

Jodmethylat: Nadeln, Schmp. 168°.

5.100 mg Sbst.: 8.754 mg CO<sub>2</sub>, 3.487 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 46.6, H 7.8. Gef. C 46.81, H 7.65.

Für die freundliche Anleitung durch Hrn. Prof. H. Kondo und für die Unterstützung durch die Japanische Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften sind wir zu Dank verpflichtet.