

Se-Dehydrierung: Nach 30 Stdn. wurden aus 500 mg Chinuclidin 200 mg Pikrat vom Schmp. 166° erhalten, welches nach Umlösen aus Alkohol bei 168° schmolz.

Norlupinan.

Dehydrierung mit Pd-Kohle: Bei 300° wurden nach 10-stdg. Erhitzen aus 3.0 g Ausgangsmaterial 150 mg eines krystallinischen Pikrates, welches unscharf zwischen 160—185° schmolz, erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmp. auf 200—202°. Das Pikrat bildete gelbe Nadeln mit schiefer Auslöschung und gab mit Chinolinpikrat vom Schmp. 202° keine Erniedrigung.

4.460, 2.465 mg Subst.: 8.27, 4.49 mg CO₂, 1.30, 0.73 mg H₂O. — 2.662 mg Subst.: 0.365 ccm N₂ (19.5°, 755 mm).

C₁₈H₁₀O₇N₄ (358.11). Ber. C 50.26, H 2.81, N 16.01.
Gef. „ 50.58, 50.25, „ 3.26, 3.31, „ 15.90.

Se-Dehydrierung: Aus 300 mg Norlupinan wurden nach 30-stdg. Erhitzen einige Milligramm eines krystallinischen Pikrates gewonnen, welches nach Umlösen aus Alkohol bei 180—185° unscharf schmolz.

Dehydrierung von Pyrrolizidin mit Pd-Kohle: Nach 10-stdg. Erhitzen auf 320—330° wurde eine kleine Menge Base, welche kein krystallinisches Pikrat gab, erhalten. Das Dehydrierungsprodukt gab keine Fichtenspanreaktion.

Dehydrierung von δ-Conicein⁶⁾ mit Pd-Kohle und mit Se: Es wurde nach 10- bzw. 30-stdg. Erhitzen kein krystallinisches Pikrat erhalten. Insbesondere ließ sich kein Indolizin in dem Dehydrierungsprodukt nachweisen (Farbreaktion mit HJO₃).

Dehydrierung von 1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan⁷⁾ mit Pd-Kohle: Nach 10 Stdn. wurde eine kleine Menge des Ausgangsmaterials in Form seines Pikrats zurückgewonnen (Mischschmp.).

Se-Dehydrierung von 1-Aza-bicyclo-[1.3.3]-nonan: Nach 30-stdg. Erhitzen wurde kein krystallinisches Pikrat aus dem öligen Dehydrierungsprodukt erhalten.

196. Vlado Prelog und Krešimir Balenović:

Über eine neue Darstellung von 1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Fakultät, Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 21. Juni 1941.)

Bisher wurde das 1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan von Prelog, Heimbach und Cerkovnikov¹⁾ nur durch intramolekulare Alkylierung aus 3-[β-Bromäthyl]-piperidin dargestellt. Da die Darstellung des Ausgangsmaterials für diese Synthese ziemlich mühsam ist, versuchten wir, das 1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan, welches wir für die vorangehende Untersuchung über die Dehydrierung der bicyclischen Basen benötigten, durch 2-fache intramolekulare Alkylierung²⁾ zu gewinnen. Auf dem schon bei der Darstellung von

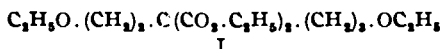
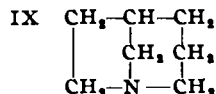
⁶⁾ Das δ-Conicein wurde nach Löffler u. Kaim, B. 42, 94 [1909], aus N-Bromconiin dargestellt.

⁷⁾ S. die folgende Mitteilung.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1939, 677.

²⁾ V. Prelog, A. 545, 229 [1940].

1-Aza-bicyclo-[1.3.3]-nonan beschriftetem Wege (I—IX)^{a)} erhielten wir die gesuchte Verbindung ohne Schwierigkeiten. Die freie Base, welche früher nicht isoliert worden war, ist ihrer kugelförmigen Struktur gemäß eine campherähnliche krystallinische Substanz.

II X = CO₂HIII X = CH₂.OHIV X = CH₂BrV X = CH₂.CNVI X = CH₂.CO₂HVII X = CH₂.NH₂VIII Br.CH₂.CH₂.CH(CH₂.NH₂). (CH₂)₃.CH₂Br

Beschreibung der Versuche.

1.6-Diäthoxy-hexan-dicarbonensäure-(3.3)-diäthylester (I).

Aus 15.5 g 3-Äthoxy-propylbromid, 23 g β-Äthoxyäthyl-malonsäure-diäthylester, 2.3 g Natrium und 23 ccm absol. Alkohol nach 24-stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 23.5 g (73% d. Th.) eines öligen Produktes, Sdp.₁₇ 180°, erhalten.

20.408 mg Sbst.: 46.3 mg CO₂, 17.8 mg H₂O.

C₁₈H₃₀O₄ (318.23). Ber. C 60.33, H 9.50. Gef. C 60.54, H 9.75.

1.6-Diäthoxy-hexan-carbonsäure-(3) (II).

23.5 g des Dicarbonensäure-diäthylesters wurden 4 Stdn. unter Rückfluß mit 30 ccm 50-proz. Kalilauge und 30 ccm Alkohol verseift. Die rohe Dicarbonensäure, welche durch Ausäthern gewonnen wurde, wurde bei 180° decarboxyliert. Ausb. 14.2 g (88% d. Th.), Sdp._{0.7} 150°.

Der Äthylester wurde durch azeotropische Veresterung in Toluol dargestellt. Ausb. 14.2 g (89% d. Th.), Sdp.₁₂ 138°.

29.039 mg Sbst.: 67.4 mg CO₂, 27.5 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O₄ (246.20). Ber. C 63.36, H 10.64. Gef. C 63.30, H 10.59.

1.6-Diäthoxy-hexyl-(3)-carbinol (III).

14.2 g Ester wurden in 280 ccm absol. Alkohol mit 28 g Natrium reduziert. Ausb. 7.1 g (60% d. Th.) Carbinol, Sdp.₁₈ 163°.

56.362 mg Sbst.: 133.3 mg CO₂, 58.6 mg H₂O.

C₁₁H₂₄O₃ (204.19). Ber. C 64.64, H 11.85. Gef. C 64.50, H 11.63.

1.6-Diäthoxy-3-brommethyl-hexan (IV).

Zu 8 g Phosphortribromid wurde unter Eiskühlung ein Gemisch von 7.9 g Carbinol und 2 g trockenem Pyridin zugetropft. Nach 4-stdg. Stehenlassen wurde im Vak. destilliert, das Destillat mit Säure und Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 6.85 g (67% d. Th.), Sdp.₁₁ 138—139°.

45.154 mg Sbst.: 81.1 mg CO₂, 34.5 mg H₂O.

C₁₁H₂₂O₁Br (267.09). Ber. C 49.42, H 8.67. Gef. C 48.98, H 8.54.

^{a)} B. 72, 1320 [1939].

1.6-Diäthoxy-hexyl-(3)-acetonitril (V).

6.2 g des Bromids, 2.5 g Kaliumcyanid, 3 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol wurden 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 3.95 g (80% d. Th.) öliges Nitril, Sdp.₁₂ 162—163°.

8.556 mg Sbst.: 0.505 ccm N₂ (22°, 752 mm).

C₁₂H₂₂O₂N (213.19). Ber. N 6.57. Gef. N 6.75.

1.6-Diäthoxy-hexyl-(3)-essigsäure (VI).

3.45 g des Nitrils wurden 20 Stdn. mit 3 g Kaliumhydroxyd, 3 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol verseift. Ausb. 3.40 g (91% d. Th.) flüssige Säure, Sdp._{0,7} 156°.

29.559 mg Sbst.: 67.2 mg CO₂, 27.6 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O₄ (223.19). Ber. C 62.02, H 10.42. Gef. C 62.00, H 10.47.

Amino-[1.6-diäthoxy-hexyl-(3)]-methan (VII).

2.75 g der Säure wurden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 40 ccm Chloroform überschichtet und bei 50° mit 1 g Natriumazid abgebaut. Für die Neutralisation der flüchtigen Base wurden 80 ccm *n*/₁₀-Salzsäure (67.5% d. Th.) verbraucht. Die auf übliche Weise isolierte Base ist ölig, Sdp.₉ 135°.

6.608 mg Sbst.: 0.421 ccm N₂ (22.5°, 745 mm).

C₁₁H₂₃O₂N (203.2). Ber. N 6.89. Gef. N 7.21.

Amino-[1.6-dibrom-hexyl-(3)]-methan (VIII).

Hydrobromid: 1.25 g Amin VII wurden in das Hydrobromid übergeführt und mit 20 ccm 67-proz. Bromwasserstoffsäure 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure blieben 2.0 g rohes Dibromamin-hydrobromid zurück, welches weiterverarbeitet wurde.

1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan (IX).

2 g Dibromamin-hydrobromid wurden in 200 ccm Wasser gelöst und innerhalb 2 Stdn. in 1.5 l *n*/₁₀-Natronlauge getropft. Die durch Wasserdampfdestillation und Behandlung mit *p*-Toluolsulfochlorid gereinigte Base verbrauchte 46 ccm *n*/₁₀-Natronlauge (75% d. Th.). Sie wurde auf übliche Weise isoliert, mit Natrium getrocknet und destilliert. Sdp. 150°. Die Verbindung erstarrte in der Vorlage zu einer campherähnlichen Masse vom Schmp. 85°. Zur Identifizierung wurde sie in ihr Pikrat und Chloroplatinat übergeführt.

Das Pikrat, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, schmolz ebenso wie das Produkt, welches früher gewonnen wurde, bei 294—295°.

Das Chloroplatinat, orangefarbene Krystalle, schmolz wie das früher gewonnene Präparat bei 215°.

1.558 mg Sbst.: 0.481 mg Pt.

C₁₄H₂₆N₂Cl₆Pt (632.21). Ber. Pt 30.9. Gef. Pt 30.87.