

durch Isomerisierung nicht zu erklären ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von Oberfell und Frey¹⁾ beschriebenen thermischen Äthylierung von Isobutan, die bei etwa 500° vor sich geht und hauptsächlich zu 2,2-Dimethylbutan führt, obwohl dieses thermodynamisch bei höheren Temperaturen benachteiligt ist.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer sprechen wir für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegengebracht hat, unseren Dank aus.

28. Friedrich Galínovský und Erika Stern: Über die katalytische Reduktion einiger Alkaloide der Spartein-Gruppe, die einen Lactam- oder α -Pyridonring enthalten.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 7. Januar 1944.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ konnten wir zeigen, daß sich das α -Norlupinon bei Anwesenheit eines wirksamen Platinkatalysators schon bei normaler Temperatur quantitativ zum Norlupinon reduzieren läßt. Wir waren nun bestrebt erstens zu prüfen, ob diese Reduktionsmethode allgemein auf Lactame von einfacher Struktur übertragen werden kann, und zweitens, ob es möglich ist, Alkaloide, die den α -Norlupinonring bzw. einen α -Pyridonring mit bicyclisch gebundenem Stickstoff enthalten, auf diese Weise zu den sauerstoff-freien Verbindungen zu reduzieren. Die bisher bekannten Reduktionsmethoden für Lactame, wie das Verfahren mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren, verlaufen entweder unter extremen Bedingungen, die ihre Anwendbarkeit einschränken, oder liefern, wie die in Einzelfällen anwendbare Reduktion mit Natrium und Alkohol und das ziemlich allgemein brauchbare Verfahren der elektrolytischen Reduktion, infolge von Nebenreaktionen meist hydrolytischer Natur oft schlechte Ausbeuten. Eine katalytische Reduktionsmethode unter einfachen Bedingungen hätte bei den bekannten Vorzügen dieser Hydrierungsverfahren einen besonderen Wert für zahlreiche Alkaloide der Spartein-Gruppe mit Lactamringen, deren Reduktion zur Aufklärung der Zusammenhänge der Alkaloide untereinander und für die Konstitutionsermittlung wichtig ist.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, daß die katalytische Reduktion bei einfachen Lactamen, wie α -Pyrrolidon und α -Piperidon, auch bei Gegenwart erheblicher Mengen des Pt-Katalysators infolge zu geringer Hydrierungsgeschwindigkeit praktisch nicht brauchbar ist. Auch das α -Pyrrolizidon²⁾, das dem α -Norlupinon im Aufbau durchaus entspricht, läßt sich im Gegensatz zu diesem bei gleichen Bedingungen nur in geringem Maße reduzieren. Bessere Erfolge erzielten wir bei der Reduktion von α -Pyridon- und α -Piperidon-Derivaten mit tertiärem Stickstoff-Atom. So ließ sich z. B. *N*-Methyl- α -pyridon mit allerdings geringer Geschwindigkeit quantitativ in das *N*-Methylpiperidin überführen.

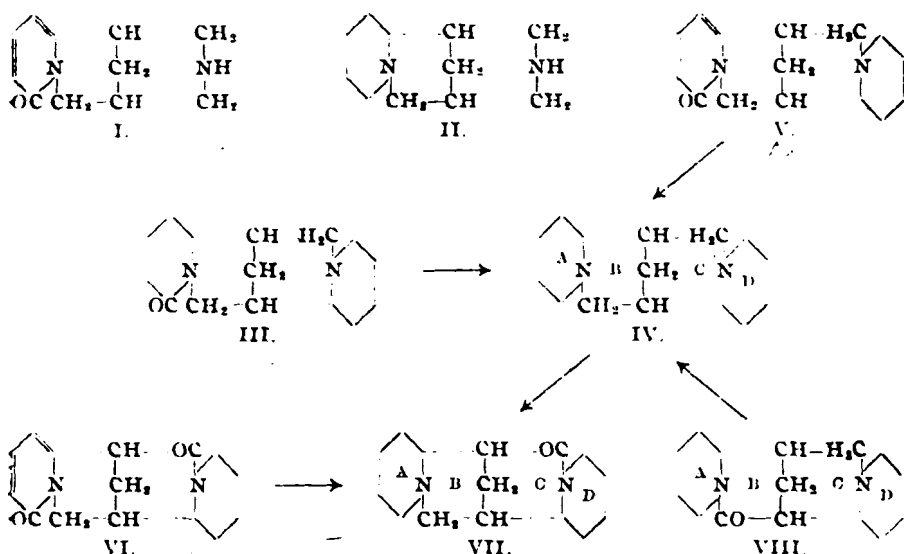
Weitaus erfolgreicher als bei den einfachen Lactamen verliefen unsere Reduktionsversuche bei Alkaloiden, die einen α -Norlupinonring oder an Stelle des α -Piperidonringes im Norlupinonkern einen α -Pyridonring besitzen. So konnte Cytisin (I) in wenigen Stunden glatt zu Tetrahydrodesoxycytisin (II),

¹⁾ B. 76, 1034 [1943].

²⁾ Siehe die folgende Mitteilung.

das auch bei der elektrolytischen Reduktion des Alkaloids erhalten wird, reduziert werden. Auch mit weniger Katalysator als beim α -Norlupinin verwendet wurde (25% statt 50% der Substanzmenge an Platinoxid), konnte die Reduktion mit hinreichender Geschwindigkeit und ohne Unterbrechung zu Ende geföhrt werden.

Reduktionsversuche bei Alkaloiden, die Abkömmlinge des Sparteins vorstellen und Lactamcharakter besitzen, wurden bisher in der Hauptsache elektrolytisch mit wechselnden Ausbeuten durchgeföhrt. Nur Lupanin (III) wurde mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Spartein (IV) reduziert³⁾. Diese Versuche waren von großer Bedeutung für die Konstitutionsermittlung dieser Alkaloide und zur Aufklärung des C—H—N-Skelettes. So konnte die Ringverknüpfung beim Spartein (IV) erst durch elektrolytische Reduktion des Anagyris, dessen Konstitution (V) von H. R. Ing⁴⁾ durch die Ergebnisse des Hofmannschen Abbaues im wesentlichen sichergestellt wurde, zum *d*-Spartein ermittelt werden. Eine gewisse Unsicherheit haftete einzelnen dieser Ergebnisse noch an, da die Drehung der Reduktionsprodukte nicht gut mit der des reinen Sparteins übereinstimmte und der Vergleich nur mit Salzen durchgeföhrt wurde, die mit Ausnahme des Monohydrojodids unter Zersetzung schmelzen. Eine weitere Bestätigung dieser Ergebnisse war deshalb wünschenswert.



Die katalytische Reduktion des *d*-Lupanins verlief mit geringerer Geschwindigkeit als die des Cytisins, führte aber quantitativ zum Desoxylupanin, das nach den Eigenschaften und der Drehung mit *l*-Spartein identisch war.

Die katalytische Hydrierung des Anagyris (V) ergab in theoret. Ausbeute eine Base, die ohne weitere Reinigung in ihren Eigenschaften, auch in der

³⁾ G. R. Clemo, R. Raper u. Ch. Tenniswood, Journ. chem. Soc. London 1931, 429; s. auch Fußn. 5.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 504.

Drehung, mit Ausnahme der Drehungsrichtung, vollkommen mit denen des *l*-Sparteins übereinstimmte. Um die Identität mit *d*-Sparteinen vollends zu erhärten, wurde ein Derivat des Sparteins, das durch Oxydation mit Kaliumferricyanid erhaltliche, ausgezeichnet krystallisierende Oxysparteine dargestellt, das durch seine Eigenschaften für einen Vergleich besonders geeignet ist. Es wurde nun aus dem Tetrahydrodesoxyanagyrin eine Verbindung erhalten, die nach ihrem Schmelzpunkt (87°) und der Drehung *d*-Oxysparteine vorstellen mußte. Das Gemisch von *d*- und *l*-Oxysparteinen ergab das Racemat, das denselben Schmelzpunkt (113°) wie das *d,l*-Oxysparteine zeigte, welches von Clemo und Mitarbeitern aus dem *d,l*-Lupanin⁵⁾ sowie auch synthetisch⁶⁾ gewonnen wurde. Der Hofmannsche Abbau des *d*-Oxysparteins nahm den dem Antipoden beobachteten charakteristischen Verlauf⁷⁾. Die des-Base hatte mit Ausnahme der Drehungsrichtung die gleichen Eigenschaften wie das *l*-des-*N*-Methyl-oxysparteine. An der Identität des Reduktionsproduktes des Anagyrins mit *d*-Sparteinen kann nicht gezweifelt werden.

Wir versuchten auch das Oxysparteine, das mit Lupanin isomer ist, die Lactamgruppe aber in einem Innenring enthält, katalytisch zu Sparteinen zu reduzieren. Es blieb aber im Gegensatz zu den bisher untersuchten Alkaloiden unangegriffen. Mit sehr geringer Geschwindigkeit wurde auch das Hexahydro-hemioxysparteylen⁷⁾, das Endprodukt des Hofmannschen Abbaues des Oxysparteins, das die Konstitution eines Methylamyl- α -norlupinons besitzen muß, reduziert.

Es war nach diesen Ergebnissen von Interesse, das durch Oxydation des Anagyrins mit Bariumpermanganat erhaltliche Oxyanagyrin⁸⁾, dessen Konstitutionsformel VI von Ing⁴⁾ sichergestellt werden konnte, katalytisch zu reduzieren. Dabei wurde nur der Pyridonring durchgreifend reduziert, die Lactamgruppe im Innenring blieb unangegriffen. Es entstand quantitativ reines Oxysparteine, das mit dem Oxydationsprodukt von *d*-Sparteinen identisch war. Durch diesen Befund ist die Stellung der Lactamgruppe des Oxysparteins im Ring C (VII) festgelegt, wenn man mit A den Ring des Sparteins bezeichnet, der im Lupanin und Anagyrin als Piperidon- bzw. als Pyridonring erscheint.

Schließlich wendeten wir die katalytische Reduktionsmethode noch auf die Alkaloide Aphyllidin und Aphyllin, das sich als Dihydroaphyllidin erwiesen hat, an. A. Orechhoff und S. Norkina⁹⁾ hatten bereits durch elektrolitische Reduktion des Aphyllidins in 30-proz. Ausbeute eine Base erhalten, die mit dem natürlich vorkommenden Pachycarpin, das als *d*-Sparteine erkannt wurde¹⁰⁾, identisch war. Bei der katalytischen Reduktion des Aphyllidins erhielten wir als Hauptprodukt eine flüssige Base und als Nebenprodukt eine krystallisierte Verbindung. Die flüssige Base stimmte in ihren Eigenschaften mit *d*-Sparteinen vollkommen überein.

Die Ergebnisse der katalytischen Reduktionsversuche an Lactamen zusammenfassend, kann festgestellt werden, daß diese Reduktionsmethode nicht allgemein verwendbar ist, gerade aber bei höhermolekularen Verbindungen von Lactamcharakter, z. B. bei Alkaloiden, in vielen Fällen in

⁴⁾ G. R. Clemo u. G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London 1928, 1811.

⁵⁾ G. R. Clemo, W. McG. Morgan u. R. Raper, Journ. chem. Soc. London 1930, 1025.

⁷⁾ E. Späth u. F. Galínovský, B. 71, 1282 [1938].

⁸⁾ Bei Ing Anagryramid genannt.

⁹⁾ B. 67, 1845 [1934].

¹⁰⁾ A. Orechhoff, M. Rabinowitch u. R. Konowalowa, B. 66, 621 [1933].

ausgezeichneter Weise zum Ziele führt. Der Erfolg der Reduktion ist in hohem Maß von der Konstitution und auch, wie das Beispiel des Oxysparteins und Aphyllins zeigt, von der Konfiguration des Lactams abhängig. Diese beiden voneinander verschiedenen Basen besitzen eine Lactamgruppe und dabei, wie die Reduktion zeigte, das gleiche C—H—N-Skelett, nämlich das des Sparteins. Die Stellung der Lactamgruppe des Oxysparteins im Ring C (VII) ist durch unsere Versuche festgelegt. Da das Aphyllin, wie es die bisherigen Versuche wahrscheinlich machen¹¹⁾, die Lactamgruppe auch in einem Innenring enthält, muß diese im Ring B (VIII) liegen. Die Ringe B und C des Sparteins sind formelgemäß gleich, konfigurativ aber verschieden. Der auffällige Unterschied im Verhalten von Oxysparteïn und Aphyllin bei der katalytischen Reduktion, aber auch bei anderen Reaktionen, wie bei der hydrolytischen Aufspaltung des Lactamringes¹²⁾, ist also nach den bisherigen Ergebnissen der verschiedenen Konfiguration der beiden Innenringe des Sparteins zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

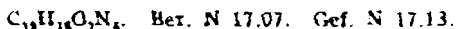
Reduktionsversuche mit einfachen Lactamen.

α -Pyrrolidon: 0.191 g der Verbindung wurden in 10 ccm verd. Salzsäure (3 ccm 5-proz. Salzsäure + 7 ccm H₂O) mit Pt (aus 0.09 g PtO₂) in Wasserstoff geschüttelt. In 15 Stdn. wurden bei 17° 3 ccm H₂ aufgenommen (theoret. Verbr. von 2 Mol. H₂ 112 ccm).

α -Piperidon: 0.268 g wurden in 10 ccm verd. Salzsäure (s. o.) mit Pt (aus 0.13 g PtO₂) reduziert. In 16 Stdn. wurden 13 ccm H₂ (24°) aufgenommen. Theoret. Verbr. 134 ccm H₂.

N-Methyl- α -pyridon: 0.224 g wurden in 10 ccm verd. Salzsäure (s. o.) mit Pt (aus 0.11 g PtO₂) hydriert. In 42 Stdn. wurden bei 17° 200 ccm H₂ aufgenommen (ber. für die Absättigung von 2 Doppelbindungen und die Reduktion der CO-Gruppe 205 ccm). Das *N*-Methyl-piperidin wurde nach Abfiltrieren des Katalysators aus der stark alkal. Lösung durch Ätherextraktion gewonnen.

Das Pikrat des Reduktionsproduktes schmolz, aus Wasser oder Methylalkohol ungelöst, bei 149—150°. Völlig klar wurde die Schmelze erst bei etwa 180° (der Schmp. des *N*-Methyl-piperidin-pikrats wird in der Literatur teils mit etwa 150°, teils um 220° angegeben; wir fanden nur den niedrigen Schmelzpunkt).



Die Reduktion des *N*-Methyl- α -piperidons ging etwas langsamer vor sich, führte aber ebenfalls zum *N*-Methyl-piperidin. Schmp. des Pikrats 149°.

N-*n*-Butyl- α -pyridon: 0.263 g des Pyridons wurden in 10 ccm verd. Salzsäure (s. o.) katalytisch (0.14 g PtO₂) hydriert. Die Hydrierung ging langsam vor sich und wurde nach 48 Stdn. bei einem Verbrauch von 124 ccm H₂ (theor. 172 ccm) abgebrochen.

Das Pikrat des *N*-Butyl-piperidins schmolz bei 133°. Mischschmp. mit dem Pikrat der bei der elektrolytischen Reduktion erhaltenen Base 134°.

¹¹⁾ A. Orechoff, C. 1938 I, 2365 [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii 7 (69), 2048 (1937)].

¹²⁾ E. Späth, F. Galinovsky u. M. Mayer, B. 75, 805 (1942).

Reduktion von Alkaloiden und Alkaloid-Derivaten¹³⁾.

Cytisin (I): 0.296 g Alkaloid wurden in 20 ccm verd. Salzsäure (8 ccm 5-proz. Salzsäure + 12 ccm H₂O) mit Pt (aus 0.14 g PtO₂) hydriert. In 6 Stdn. wurden bei 24° 157 ccm H₂ aufgenommen (ber. für 4 Mol. H₂ 155 ccm). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Tetrahydrodesoxycytisin (II) aus der alkal. Lösung ausgeäthert und mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat übergeführt¹⁴⁾. Dieses schmolz bei 70—71° (aus Petroläther) und war mit dem bei der elektrolytischen Reduktion des Cytisins gewonnenen Hydroprodukt identisch.

0.206 g Cytisin wurden in 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure katalytisch (0.05 g PtO₂) hydriert. Die Hydrierung bzw. Reduktion verlief langsamer als bei obigem Versuch, war aber nach 12 Stdn. beendet (verbr. 102 ccm H₂, theoret. 105 ccm).

Lupanin (III): 0.284 g *d*-Lupanin, das aus dem Bitartrat¹⁵⁾ dargestellt wurde, wurden in 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure katalytisch (0.17 g PtO₂) reduziert. In 12 Stdn. wurden bei 17° 58 ccm H₂ aufgenommen (für die Aufnahme von 2 Mol. H₂ ber. 56 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand bei 0.1 Torr und 100° Luftbadtemp. destilliert. Es ging eine Flüssigkeit über, die nach ihren Eigenschaften mit *l*-Sparteïn (IV) identisch war. Das Pikrat (aus Methylalkohol) schmolz bei 205—206° unter Zersetzung. Gleicher Schmp. im Gemisch mit dem Dipikrat des *l*-Sparteïns.

α_D^{18} : -0.80° (absol. Äthylalkohol, $c = 9.98$, 0.5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18}$: -16.03° (*l*-Sparteïn: $[\alpha]_D$: -16.3°).

Anagyrin (V): 0.412 g Anagyrin, das nach Ing⁴⁾ über das Perchlorat gereinigt wurde und im Hochvak. bei 190° (Luftbad) übergang, wurden in 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure mit Pt (aus 0.21 g PtO₂) hydriert. In 10 Stdn. wurden bei 20° 166 ccm H₂ aufgenommen. Zur Absättigung von 2 Doppelbindungen und zur Reduktion einer CO-Gruppe ber. 165 ccm H₂. Das Reduktionsprodukt wurde wie beim Lupanin beschrieben isoliert.

Das in Methylalkohol hergestellte Pikrat schmolz bei 206° unter Zersetzung.

α_D^{18} : +1.31° (absol. Äthylalkohol, $c = 16.44$, 0.5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18}$: +15.94°.

Oxydation des Tetrahydrodesoxyanagyrins (*d*-Sparteïns): 0.246 g der Base wurden in 2.1 ccm *n*-H₂SO₄ gelöst, die Lösung von 1.4 g Kaliumferricyanid sowie 1.4 ccm 16-proz. Natronlauge zugesetzt, 1 Min. geschüttelt und sofort mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde im Hochvak. destilliert; die bei 130—140° (Luftbad) übergangende Fraktion kristallisierte und schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther bei 87° (*l*-Oxysparteïn: Schmp. 87°).

C₁₈H₂₄ON₂. Ber. C 72.52, H 9.75. Gef. C 72.20, H 9.54.

α_D^{18} : +0.30° (absol. Äthylalkohol, $c = 5.84$, 0.5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18}$: +10.27° (*l*-Oxysparteïn: $[\alpha]_D$: -10.04°).

¹³⁾ Für die Überlassung von Cytisin, Anagyrin und Aphyllidin für unsere Versuche danken wir Hrn. Prof. Dr. E. Späth herzlichst.

¹⁴⁾ E. Späth u. F. Galínovský, B. 66, 1338 [1933].

¹⁵⁾ Für die Überlassung danken wir Hrn. Prof. Dr. K. Winterfeld, Freiburg i. Br., bestens.

Beim Mischen gleicher Teile *d*- und *l*-Oxysparteïn wurde *rac.* Oxysparteïn erhalten, das bei 112—113° schmolz (aus Petroläther).

Hofmannscher Abbau von *d*-Oxysparteïn (VII): 0.11 g der Verbindung wurden mit 0.3 ccm Methyljodid in zugeschmolzenem Röhrchen 4 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Das mit Aceton gewaschene Jodmethylat schmolz bei 222° unter Zersetzung. Es wurde in wäßr. Lösung mit Silberoxyd in die quartäre Base übergeführt; schon beim Eindampfen der Lösung im 10-mm-Vak. schied sich gegen Ende die des-Base aus. Sie wurde im Hochvak. destilliert (130—150°) und schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 88—89° (*l*-des-*N*-Methyl-oxysparteïn: Schmp. 89—90°).

α_D^{18} : +0.35° (absol. Äthylalkohol, $c = 4.06$, 0.5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18}$: +17.24° (*l*-des-*N*-Methyl-oxysparteïn: $[\alpha]_D^{18}$: -17.13°).

Die Drehung stieg, ebenso wie beim Antipoden beobachtet wurde, beim Stehenlassen der alkohol. Lösung andauernd und betrug nach 24 Stdn. 96°.

Oxysparteïn und Hexahydro-hemioxysparteïlen: Bei Reduktionsversuchen mit Oxysparteïn unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Lupanin beschrieben wurden, konnte keine Wasserstoffaufnahme festgestellt werden. Auch beim Erhitzen auf 65—70° änderte sich dieses Verhalten nicht.

0.385 g Hexahydro-hemioxysparteïlen wurden in 10 ccm Eisessig mit Pt (aus 0.19 g PtO₂) zu reduzieren versucht. In 18 Stdn. wurden bei 18° 6 ccm H₂ aufgenommen, in weiteren 8 Stdn. bei 50° noch 3 ccm, insgesamt also 9 ccm (ber. für 2 Mol. H₂ 78 ccm).

Oxyanagyrin (VI): 0.1915 g Oxyanagyrin (Anagryramid)⁴, das im Hochvak. bei 210° übergeht und durch Umlösen aus Aceton rein erhalten werden kann, wurden in 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure katalytisch (0.10 g PtO₂) reduziert. In 8 Stdn. wurden 70 ccm H₂ aufgenommen (ber. für 4 Mol. H₂ 71 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung eingeeengt, alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand (0.18 g) krystallisierte sofort und schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 87°. Keine Schmp.-Erniedrigung im Gemisch mit *d*-Oxysparteïn aus dem Tetrahydrodesoxyanagyrin.

Aphyllidin: 0.5036 g Aphyllidin wurden in 30 ccm 2.5-proz. Salzsäure katalytisch (0.26 g PtO₂) hydriert. Die Hydrierung der Doppelbindung verlief rasch, zur völligen Reduktion der Lactamgruppe waren 40 Stdn. nötig. Der Wasserstoffverbrauch betrug bei 16° 149 ccm (für die Absättigung einer Doppelbindung und die Reduktion der CO-Gruppe, insgesamt 3 Mol. H₂, ber. 148 ccm H₂). Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand krystallisierte teilweise. Bei der Destillation im Hochvak. ging der größte Teil des Reduktionsproduktes (0.32 g) bei 100° Luftbadtemp. über, während der krystalline Anteil (0.13 g) bei 130—150° destillierte. Die krystallisierte Verbindung war in Äther ziemlich schwer löslich und schmolz nach dem Umlösen aus Aceton-Äther bei 154°. Die Analyse ergab in Übereinstimmung mit der Hydrierung die Zusammensetzung C₁₅H₂₈ON₂.

C₁₅H₂₈ON₂. Ber. C 71.36, H 11.19. Gef. C 71.23, H 11.34.

Der Vorlauf war identisch mit *d*-Sparteïn.

Pikrat: Schmp. 205° unter Zersetzung.

α_D^{18} : +0.55° (absol. Äthylalkohol, $c = 6.72$, 0.5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18}$: +16.37°.

Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in der beim *d*-Sparteïn (aus Anagryrin) beschriebenen Weise wurde wieder *d*-Oxysparteïn (VII) erhalten.

Aphyllin (VIII): Bei einem Reduktionsversuch mit Aphyllin kam die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 75% der ber. Menge H_2 zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsgemisches wurden dieselben Reduktionsprodukte wie beim Aphyllidin erhalten.

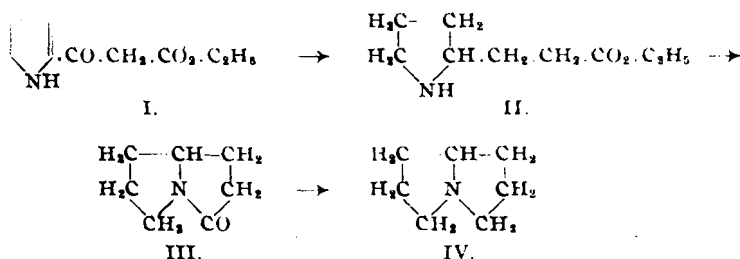
29. Friedrich Galínovsky und Annemarie Reichard: Eine Synthese des Pyrrolizidins.

Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.

(Eingegangen am 7. Januar 1944.)

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Senecio-Alkaloide aufgefunden¹⁾, die Eisternatur besitzen und in der Alkamin-Komponente den Pyrrolizidinring enthalten. Einzelne unter ihnen haben auch pharmakologisches Interesse gefunden²⁾. Versuche zur Synthese von Methylderivaten des Pyrrolizidins sind im Zusammenhang mit den Abbauergebnissen bereits unternommen worden³⁾. Für die Muttersubstanz dieser Alkaloide, das Pyrrolizidin (IV), liegt bisher nur eine Synthese von V. Prelog und S. Heimbach⁴⁾ vor, die analog den von Prelog und Mitarbeitern durchgeführten Synthesen von bicyclischen Aminen aus Dihalogenaminen verläuft. Vom Pyrrol ausgehend ist das Pyrrolizidin selbst noch nicht dargestellt worden. Im Zuge synthetischer Versuche, die auch die Darstellung des α -Pyrrolizidons (III) bezweckten, haben wir einen einfachen Weg zur Darstellung des Pyrrolizidins aufgefunden.

Die Synthese geht aus vom α -Pyrrolyl-essigsäureäthylester (I), der nach B. Oddo und A. Moschini⁵⁾ leicht gewonnen werden kann. Bei der Hydrierung des Esters in Eisessig mit Platinoxid als Katalysator wurde nicht nur der Pyrrolkern hydriert, sondern es trat auch teilweise Reduktion der Keto-Gruppe zur Methylengruppe ein. Es wurde so der β -[α -Pyrrolidyl]-propionsäureäthylester (II) bzw. durch Verseifung die Aminosäure selbst erhalten, die beide beim Erhitzen unter Alkohol- bzw. Wasserabspaltung das α -Pyrrolizidon (III) gaben. Dieses reagierte, wie nach seinem Lactamcharakter zu erwarten war, nur schwach basisch und ließ sich aus verd. Salzsäure mit



¹⁾ S. u. a. R. Konowalowa u. A. Orechhoff, B. **69**, 1908 [1936]; R. Adams, M. Carmack u. E. F. Rogers, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 571 [1942] (C. **1943** I, 1779); s. dort weitere Lit.-Angaben.

²⁾ Z. B. Platyphyllin: C. **1943** I, 1295; Monoecrotalin u. Retronecin: C. **1943** I, 2315.

³⁾ G. R. Clemo u. T. A. Melrose, Journ. chem. Soc. London **1942**, 424; dort weitere Lit.-Angaben.

⁴⁾ B. **72**, 1101 [1939].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **42** II, 267 [1912].