

KARL HEINZ BÜCHEL und FRIEDHELM KORTE

Acyl-lacton-Umlagerung, XXI¹⁾Synthese von *N*-Methyl-anabain, *N*-Methyl-anabasin und deren Isomeren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

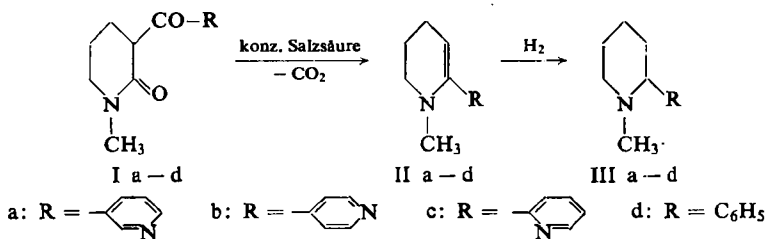
(Eingegangen am 26. März 1962)

Durch Claisen-Kondensation von *N*-Methyl-piperidon-(2) mit aromatischen Estern werden α -Aroyl-*N*-methyl-piperidone erhalten. Durch Erhitzen in konz. Salzsäure lagern sich diese unter Decarboxylierung in 2-Aryl-tetrahydropyridine um, die sich leicht zu Piperidinderivaten hydrieren lassen. *N*-Methyl-anabain, *N*-Methyl-anabasin und isomere Verbindungen werden nach diesem Reaktionsschema in guten Ausbeuten dargestellt.

In unserer letzten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ haben wir gezeigt, daß der Umlagerung von Acyl-lactamen eine Hydrolyse der Lactambindung vorangeht. Für die hydrolytische Umlagerung sollten daher starke, wäßrige Säuren günstige Medien sein. Geeignete Ausgangsverbindungen erhält man durch α -Acylierung der Lactame mit aromatischen Estern, da durch stark elektronenanziehende Acyl-Gruppen, wie z. B. Benzoyl oder Nicotinoyl, eine Lockerung der Lactambindung zu erwarten ist. Außerdem neigen α -Aroyl-lactame in protonhaltigen Solventien weniger leicht zu rückläufiger Esterkondensation (Säurespaltung).

N-Methyl-piperidon-(2) wird mit den Äthylestern von Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Picolinsäure und Benzoesäure in Gegenwart von pulverisiertem Kalium in absol. Äther oder Toluol kondensiert²⁾.

Man erhält die kristallinen α -Aroyl-lactame Ia–d.



Diese werden in konz. Salzsäure eingetragen und bis zum Ende der CO₂-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Alkali erhält man durch Extraktion mit Chloroform in Ausbeuten von 70–80% die Tetrahydropyridinderivate IIa–d als freie Basen. Diese sind – frisch destilliert – farblose Öle, die sich an der Luft schnell braun färben und Kohlendioxyd und Sauerstoff absorbieren.

¹⁾ XX. Mitt.: F. KORTE, K. H. BÜCHEL, H. MÄDER, G. RÖMER und H. H. SCHULZE, Chem. Ber. 95, 2424 [1962], vorstehend.

²⁾ Kondensationen von *N*-Methyl-piperidon mit Chinolincarbonsäureester beschreibt L. RUZICKA, Helv. chim. Acta 4, 486 [1921].

IIa, c und d bilden charakteristische Monopikrate, IIb dagegen ein Dipikrat, offensichtlich aus sterischen Gründen, da der Stickstoff der Isonicotinoyl-Gruppe am weitesten von der Ringverknüpfung entfernt steht.

Die C—C-Doppelbindungsfrequenzen der freien Basen IIa—d im IR-Spektrum liegen bei 1630/cm. In Gegensatz dazu liegen die Doppelbindungsfrequenzen der Pikrate bei 1690/cm. Diese Verschiebung ist für die Ausbildung der Iminium-Form bei der Salzbildung von Enaminen charakteristisch³⁾. Das bestätigt die Formulierung der Umlagerungsprodukte IIa—d als Δ^2 -Tetrahydropyridine.

Das Vorkommen von *N*-Methyl-anabasein (IIa) wurde bisher noch nicht in *Nicotiana*-Arten nachgewiesen⁴⁾.

Durch katalytische Hydrierung von IIa—d mit 5% Palladium auf Kohle als Katalysator in Eisessig oder Salzsäure⁵⁾ erhält man in 70—85-proz. Ausbeute die Piperidinderivate IIIa—d. IIIa ist *d,l*-*N*-Methyl-anabasin. Schmp. des Dipikrats 237—239° (Lit.⁶⁾: 237—238°). *l*-*N*-Methyl-anabasin wurde in geringen Mengen von E. SPÄTH und F. KESZTLER aus Kentucky-Tabak isoliert⁷⁾. *N*-Methyl-anabasin ist insektizid und zeigt in pharmakologischen Untersuchungen die gleiche Aktivität wie das Nicotin auf den Muskeltonus⁸⁾. Die Isomeren des *N*-Methyl-anabasins IIIb und c wurden bisher als Naturstoffe nicht nachgewiesen⁴⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman-Spektrophotometer DK1 und dem Cary-Spektrophotometer gemessen, und zwar sofort nach dem Lösen in Methanol. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, gemessen.

N-Methyl-piperidon-(2) wurde durch Hydrierung von *N*-Methyl-pyridon-(2)⁹⁾ hergestellt. Zur Lösung von 130 g frisch dest. *N*-Methyl-pyridon-(2) in 350 ccm Äthanol gibt man eine Aufschlammung von 30 g Raney-Nickel in 50 ccm Äthanol. Diese Mischung wird bei Raumtemperatur im Rührautoklaven bei 150 at Wasserstoff bis zur Druckkonstanz hydriert. (In 6 Stdn. werden 53 l Wasserstoff, entspr. 97% d. Th., aufgenommen.) Der Autoklaveninhalt wird durch Zentrifugieren vom Katalysator befreit und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad (50°) i. Wasserstrahlvak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.₁₀ 96°. Ausb. 130 g (96% d. Th.). Farblose, leicht bewegliche, hygroskopische Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 210 m μ (3.68).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ 1665/cm.

α-Nicotinoyl-*N*-methyl-piperidon-(2) (1a): Eine Mischung von 245 g Nicotinsäure-äthylester (1.6 Mol) und 181 g *N*-Methyl-piperidon-(2) in 330 ccm absol. Äther läßt man einer Suspension von 62.5 g pulverisiertem Kalium (1.6 g-Atom) in 1.2 l absol. Äther unter Eis-

³⁾ N. J. LEONARD und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 76, 2781 [1954]; N. J. LEONARD und F. P. HAUCK, ebenda 79, 15279 [1957].

⁴⁾ R. A. W. JOHNSTONE und J. R. PLIMMER, Chem. Reviews 59, 885 [1959]; H. G. BOIT, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, S. 125, Akademie Verlag, Berlin 1961.

⁵⁾ Die Hydrierung kann z. B. in der salzsauren Umlagerungslösung ohne Isolierung von II durchgeführt werden. Man erhält dabei eine bessere Gesamtausbeute.

⁶⁾ A. ORECHOFF und S. NORKINA, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 724 [1932].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2450 [1937].

⁸⁾ W. PERKOW, Die Insektizide, S. 95, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1956.

⁹⁾ Org. Syntheses, Vol. II, S. 419, 9. Auflage, Verlag Chapman & Hall, Ltd., London 1959.

kühlung zutropfen. Im Laufe einer Stde. färbt sich der Ansatz dunkelbraun. Nach 24stdg. Rühren wird noch eine Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen vom ausgefallenen Kaliumsalz abgesaugt. Unter Eiskühlung zersetzt man das Kaliumsalz mit verd. Salzsäure und extrahiert die saure wäbr. Lösung (pH 3–4) so lange mit Chloroform, bis die Enolreaktion der wäbr. Phase mit FeCl_3 negativ ist. Nach Abziehen des Chloroforms verbleibt ein viskoser Rückstand (175 g), der eine intensiv blaue Enolreaktion gibt. Der Rückstand wird mit 60 g *Kupferacetat*, 200 ccm Wasser und 100 ccm Chloroform 2 Stdn. geschüttelt. Mit weiterem Chloroform extrahiert man aus der Lösung das gebildete Kupferchelate erschöpfend, engt die Chloroformauszüge auf 200 ccm ein, säuert mit 3*n* H_2SO_4 unter Kühlung auf pH 4–5 an und schüttelt die wäbr. Phase so lange mit Chloroform aus, bis die Auszüge keine Enolreaktion mehr geben. Nach Abziehen des Chloroforms erhält man 100 g eines viskosen hellbraunen Öls, das nach einigen Tagen im Kühlschrank kristallisiert. Ausb. 100 g (28% d. Th.). Aus Ligroin/Aceton kommen farblose Kristalle vom Schmp. 70–71°.

UV-Spektrum: λ_{max} (log ϵ) 292 (4.13), 248 (3.94), 216 $m\mu$ (3.76).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 65.90 H 6.47 N 13.04

a-Isonicotinoyl-N-methyl-piperidon-(2) (1b): Einer Suspension von 51 g *Kalium* in 750 ccm Toluol läßt man innerhalb von 3 Stdn. unter Eiskühlung ein Gemisch von 155 g *N-Methyl-piperidon-(2)* und 200 g *Isonicotinsäureester* zutropfen. Es wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur und anschließend noch 4 Stdn. bei 100° gerührt. Unter Eiskühlung wird mit verd. Salzsäure bis pH 4–5 angesäuert, von der ausgefallenen Isonicotinsäure abgesaugt, das Toluol abgetrennt und die wäbr. Phase so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, bis die Enolreaktion negativ ist. Aus den vereinigten getrockneten Chloroformextrakten destilliert man das Chloroform ab, anschließend bei 100° Badtemperatur i. Hochvak. alle niedrigsiedenden Produkte. Der Rückstand kristallisiert nach einigen Tagen. Ausb. 103 g (37% d. Th.). Aus Ligroin (80 bis 120°) Schmp. 81–82°.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1612/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 200 (3.89), 230 (3.91), 297 $m\mu$ (4.02).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.10 H 6.41 N 12.53

a-Picolinoyl-N-methyl-piperidon-(2) (1c): Einer Suspension von 39 g (1 g-Atom) pulverisiertem *Kalium* in absol. Toluol läßt man langsam ein Gemisch von 113 g (1 Mol) *N-Methyl-piperidon-(2)* und 165 g (1.1 Mol) *Picolinsäure-äthylester* in 100 ccm absol. Toluol zutropfen. Dabei erwärmt sich die Lösung auf 140–150°. Es wird 24 Stdn. bei Raumtemperatur und anschließend noch 2 Stdn. bei 100° gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit absol. Äther verdünnt und das ausgefallene Kaliumsalz abgesaugt. Das Kaliumsalz überschüttet man mit Chloroform, zersetzt mit verd. Salzsäure unter Rühren und Eiskühlung und schüttelt die wäbr. Schicht so lange mit Chloroform aus, bis keine Enolreaktion mehr auftritt. Die gesammelten Chloroformextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. bis 100° Badtemperatur von niedrigsiedenden Stoffen befreit. Das erhaltene braune Rohöl kristallisiert nur teilweise. Ausb. 70 g (20% d. Th.). Aus Ligroin Kristalle vom Schmp. 73–76°.

UV-Spektrum: λ_{max} (log ϵ) 200 (3.72), 249 (3.91), 292 $m\mu$ (4.02).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.22 H 6.35 N 12.75

a-Benzoyl-N-methyl-piperidon-(2) (1d): 39 g *Kalium* (1 g-Atom) pulverisiert man in 400 ccm absol. Toluol und läßt dieser Suspension bei 70–90° eine Mischung von 113 g *N-Methyl-piperidon-(2)* (1 Mol), 150 g *Benzoesäure-äthylester* (1 Mol), 3 ccm absol. Äthanol und 200 ccm absol. Toluol innerhalb von 3 Stdn. zutropfen, wobei sich die Reaktionsmasse dunkelbraun färbt. Anschließend wird noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Unter

Eiskühlung säuert man den Ansatz anschließend mit verd. Salzsäure an bis pH 3–4, trennt das Toluol ab und äthert die wäbr. Phase erschöpfend aus. Die Toluolschicht und die Ätherauszüge vereinigt man, trocknet über Natriumsulfat, destilliert anschließend die Lösungsmittel ab und befreit den Rückstand i. Hochvak. bei 80–100° im Säbelkolben von Benzoesäure. Der von Benzoesäure befreite Rückstand (78 g) wird anschließend i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 170–180°, das beim Anreiben kristallisiert. Aus Ligroin (80–120°) kommen farblose Kristalle vom Schmp. 81–83°. Rohausb. 78 g (36% d. Th.). Enolreaktion mit FeCl₃ blauviolett.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ 1695/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1610/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 201 (4.13), 224 (3.84), 284 m μ (4.12).

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.57 H 7.00 N 6.37

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von *Id*, gefällt aus 85-proz. Phosphorsäure, kommt aus Äthanol in gelben Nadelchen vom Schmp. 205–206°.

IR-Spektrum: ν_{NH} 3340/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1640/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 202 (4.43), 253 (4.07), 360 m μ (4.33).

C₁₉H₁₉N₅O₅ (397.4) Ber. C 57.42 H 4.82 N 17.63 Gef. C 57.71 H 4.84 N 17.63

1-Methyl-2-[pyridyl-(3)]- Δ^2 -tetrahydropyridin (*N*-Methyl-anabasein) (*Ila*): 10 g α -Nicotinoyl-Produkt *Ia* werden in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst und bis zum Ende der CO₂-Entwicklung (ca. 4–5 Stdn.) unter Rückfluß erhitzt. Die Salzsäurelösung wird anschließend unter Eiskühlung mit Kalilauge alkalisiert und die Lösung mit Chloroform kontinuierlich extrahiert; die vereinigten Chloroformauszüge werden getrocknet, das Chloroform abgezogen und der Rückstand (10.5 g) i. Vak. destilliert. Man erhält beim Sdp.₁₂ 133–135° 6.1 g *Ila* (76% d. Th.) als farbloses Öl, das sich auch in geschlossenen Gefäßen sehr rasch dunkelbraun verfärbt.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=C}}$ 1635/cm.

UV-Spektrum: λ_{max} (log ϵ) 201 (4.09), 292 (3.46), Schulter bei 255 m μ .

C₁₁H₁₄N₂ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.83 H 8.03 N 15.81

Monopikrat: Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 128–129.5°.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=N}}$ 1695/cm.

C₁₁H₁₄N₂·C₆H₃N₃O₇ (403.4) Ber. C 50.62 H 4.25 N 17.36

C₁₁H₁₄N₂·C₆H₃N₃O₇·H₂O (421.4) Ber. C 48.45 H 4.55 N 16.62

Gef. C 48.35 H 4.83 N 16.80

1-Methyl-2-[pyridyl-(4)]- Δ^2 -tetrahydropyridin (*Iib*): 12 g *Ib* werden, wie unter *Ila* beschrieben, in konz. Salzsäure umgelagert, Ende der CO₂-Entwicklung nach 18 Stdn. Die Destillation von 11.8 g Rohöl ergab beim Sdp. 82–85° 8.5 g *Iib* (90% d. Th.) als farbloses Öl, das sich sehr rasch dunkelbraun verfärbt.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=C}}$ 1635/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 201 (4.16), 218 (3.92), 236 (3.93), 310 m μ (3.43).

C₁₁H₁₄N₂ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.88 H 8.17 N 15.74

Dipikrat: Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 120–123°.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=N}}$ 1710/cm.

C₁₁H₁₄N₂·2C₆H₃N₃O₇·H₂O (650.5) Ber. C 42.48 H 3.39 N 17.20

Gef. C 42.38 H 3.56 N 17.09 Mol.-Gew. 705 (RAST)

1-Methyl-2-[pyridyl-(2)]- Δ^2 -tetrahydropyridin (*Iic*): 21.8 g krist. *Ic* werden 12 Stdn. bis zum Ende der CO₂-Entwicklung in konz. Salzsäure erhitzt und, wie unter *Ia* beschrieben, auf-

gearbeitet. 16.5 g Rohöl ergeben, i. Vak. destilliert, 14.5 g (83% d. Th.) *I/c* vom Sdp._{0.2} 75° als farbloses Öl, das sich nach kurzer Zeit dunkelbraun färbt.

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$ 1627/cm.

$C_{11}H_{14}N_2$ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.26 H 8.12 N 15.65

Monopikrat: Aus Äthanol gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 127–129°.

IR-Spektrum: $\nu_{>C=N<}$ 1675/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 200 (4.44), 352 m μ (4.17).

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (403.4) Ber. C 50.62 H 4.25 N 17.36

Gef. C 49.73 H 4.49 N 17.10

1-Methyl-2-phenyl- Δ^2 -tetrahydropyridin (II d): 60 g *Benzoyl-Produkt I d* werden in 300 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. (bis zum Ende der CO₂-Entwicklung) unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter II a liefert 39 g (81% d. Th.) *II d*, Sdp._{0.05} 67°, als farbloses Öl.

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$ 1634/cm.

IR-Spektrum des Hydrochlorids (in CHCl₃): $\nu_{C=C}$ 1675/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 201 (4.30), 220 (3.89), Schulter bei 275 m μ .

$C_{12}H_{15}N$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.09 Gef. C 83.14 H 8.83 N 7.89

Pikrat: Aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 144°.

IR-Spektrum: $\nu_{>C=N<}$ 1680/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 201 (4.43), 356 m μ (4.13).

$C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (404.4) Ber. C 53.46 H 4.99 N 13.86

Gef. C 53.83 H 4.97 N 13.43

1-Methyl-2-[pyridyl-(3)]-piperidin (d,l-N-Methyl-anabasin (III a)): 6 g *II a* werden, in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 2 g 5-proz. Pd/Kohle auf einer Schüttelapparatur unter Normaldruck hydriert. Wasserstoffaufnahme 0.82 l. Von dem Katalysator wird abfiltriert, der Eisessig i. Vak. weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit konz. wäbr. Natriumcarbonatlösung alkalisiert, anschließend wird 12 Stdn. mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Nach Abziehen des Chloroforms bleiben 5.9 g Rückstand, der i. Vak. destilliert wird: 5.7 g (94% d. Th.) *III a* als farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 62°.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 202 (3.86), 257 (3.40), 262.5 (3.45), 268 m μ (3.31).

$C_{11}H_{16}N_2$ (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.83 H 9.15 N 15.73

Dipikrat: Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 237–239° (Lit.⁵): 237–238°.

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ (634.5) Ber. C 43.52 H 3.50 N 17.67

Gef. C 43.78 H 3.66 N 17.42

1-Methyl-2-[pyridyl-(4)]-piperidin (N-Methyl-4.2'-anabasin)¹⁰ (III b): 27 g *II b* werden in 150 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von Pd/Kohle, wie unter III a beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Man erhält beim Sdp._{0.1} 65–67° 22 g (81% d. Th.) *III b* als farbloses Öl.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 202 (3.92), 252 (3.32), 257 (3.35), 264 m μ (3.30).

$C_{11}H_{16}N_2$ (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.78 H 9.15 N 15.96

Dipikrat: Aus Äthanol gelbe kubische Kristalle vom Schmp. 222–223°, aus Wasser federförmige Nadeln vom Schmp. 222–223°.

¹⁰ Die erste Ziffer gibt die Substitution am Pyridinring, die zweite, gestrichene Ziffer die Substitution am Piperidinring, vgl. hierzu I. P. WIBAUT und J. OVERHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 935 [1928].

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 204 (4.50), 353 m μ (4.41).

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ (634.5) Ber. C 43.52 H 3.50 N 17.67
Gef. C 43.64 H 3.65 N 17.54

1-Methyl-2-[pyridyl-(2)]-piperidin (N-Methyl-2.2'-anabasin) (IIIc): 12.5 g *IIc* werden in 60 ccm Eisessig unter Zusatz von Pd/Kohle, wie unter *Ia* beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Man erhält beim Sdp._{0.15} 53° 10.1 g (80% d. Th.) als farbloses Öl.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 200 (3.99), 254 (3.61), 260 (3.66), 264 m μ (3.59).

$C_{11}H_{16}N_2$ (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.55 H 9.31 N 15.74 .

Pikrat: Aus Äthanol gelbe Prismen vom Schmp. 143–145°.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 203 (4.42), 354 m μ (4.21).

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (405.4) Ber. C 50.37 H 4.72 N 17.28
Gef. C 50.51 H 5.08 N 17.01

1-Methyl-2-phenyl-piperidin (III d): 27 g *II d* werden in 100 ccm Eisessig unter Zusatz von 3 g Pd/Kohle hydriert und aufgearbeitet, wie unter *III a* beschrieben. Man erhält beim Sdp._{0.05} 58–60° 23.8 g (87% d. Th.) *III d* als farbloses Öl.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 201 m μ (3.99).

$C_{12}H_{17}N$ (175.3) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 Gef. C 82.36 H 9.62 N 7.78

Pikrat: Aus Äthanol gelbes Kristallpulver vom Schmp. 170–171°.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 203 (4.44), 355 m μ (4.20).

$C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (404.4) Ber. C 53.46 H 5.99 N 13.86
Gef. C 53.83 H 4.93 N 13.43