

KARL HEINZ BÜCHEL und FRIEDHELM KORTE

Acyl-lacton-Umlagerung, XXIII¹⁾

Synthesen von cyclischen Aminosäuren nach dem Reaktionsprinzip der Acyl-lacton-Umlagerung

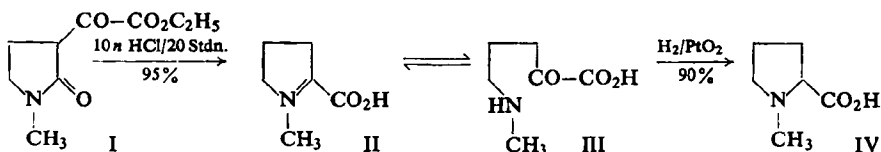
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. März 1962)

Durch Erhitzen von α -Äthoxalyl-pyrrolidonen-(2) bzw. -piperidon-(2) in starken, wäßrigen Säuren werden unter Decarboxylierung und Umlagerung sowie durch nachfolgende katalytische Hydrierung *d,l*-Hygrinsäure, *d,l*-Prolin bzw. *d,l*-*N*-Methyl-pipecolinsäure in hohen Ausbeuten erhalten.

In den vorangegangenen Arbeiten^{1,2)} wurde über die hydrolytische Umlagerung von α -Aroyl-lactamen zu 2-Aryl-pyrrolinen und -tetrahydropyridinen berichtet. Ausgehend von α -Alkoxalyl-lactamen sollten entsprechende 2-Carbonsäuren zugänglich sein.

Durch Lösen von α -Äthoxalyl-*N*-methyl-pyrrolidon-(2) (I)³⁾ in konz. Salzsäure bei Raumtemperatur findet lediglich eine partielle Hydrolyse zur entsprechenden freien Carbonsäure⁴⁾ statt. 20stdg. Erhitzen in konz. Salzsäure führt jedoch unter Decarboxylierung zur Pyrrolincarbonsäure II, die über ihre Gleichgewichtsform III als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wird.



Der Ablauf der Umlagerung wird durch Messung des Absinkens der UV-Absorption von I bei 285 m μ verfolgt⁵⁾, wobei wir als günstigste Reaktionszeit für unseren Ansatz ca. 20 Stdn. ermittelten. Bei längerem Erhitzen findet weitere Decarboxylierung von II zu *N*-Methyl-pyrrolin und dessen Polymerisationsprodukten statt. Nach Beendigung der Umlagerung wird das Gemisch II und III mit PtO₂ als Katalysator in der gleichen salzsauren Lösung hydriert. Nach Abdestillieren der Salzsäure i. Vak. erhält man Hygrinsäure-hydrochlorid, das durch Passieren eines schwach basischen

¹⁾ XXII. Mitteil.: F. KORTE und H.-J. SCHULZE-STEINEN, Chem. Ber. 95, 2444 [1962], vorstehend.

²⁾ K. H. BÜCHEL und F. KORTE, Chem. Ber. 95, 2438 [1962]; F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Vortrag GDCh-Tagung Aachen 1961; Angew. Chem. 73, 769 [1961].

³⁾ F. KORTE, K. H. BÜCHEL, H. MÄDER, G. RÖMER und H. H. SCHULZE, Chem. Ber. 95, 2424 [1962].

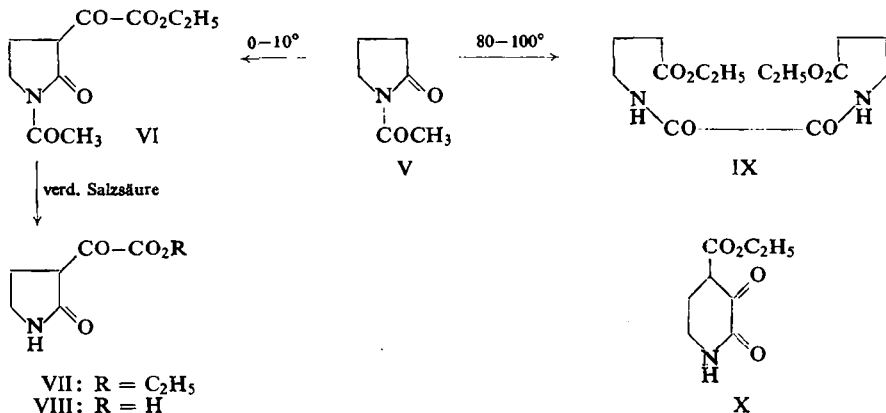
⁴⁾ F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Chem. Ber. 92, 882 [1959].

⁵⁾ K. H. BÜCHEL und F. KORTE, Z. analyt. Chem., i. Druck.

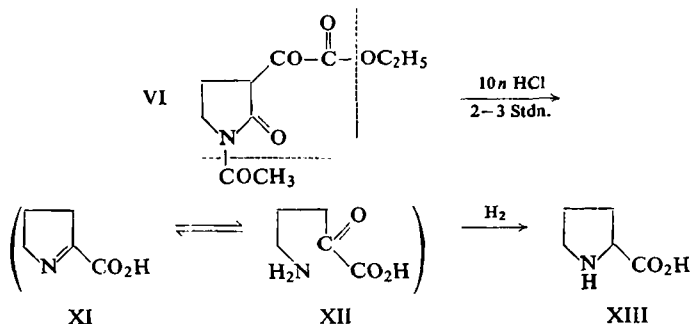
Ionenaustauschers in die freie Säure IV übergeführt wird. Durch Methylierung⁶⁾ von IV erhält man *d,l*-Stachydrin⁷⁾. Die Gesamtausbeute an *d,l*-Stachydrin über drei Reaktionsstufen beträgt 56%, bezogen auf *N*-Methyl-pyrrolidon.

Als Ausgangsprodukt für eine Prolinsynthese sind allgemein *N*-Acyl-pyrrolidone geeignet, da unter den Bedingungen der Umlagerung die *N*-Acyl-Bindung hydrolytisch gespalten wird und die freien NH-Verbindungen entstehen¹⁾.

Die Claisen-Kondensation von *N*-Acetyl-pyrrolidon-(2) (V) mit Oxalester bei Temperaturen von 0° ergibt α -Äthoxalyl-*N*-acetyl-pyrrolidon-(2) (VI) als Rohprodukt in 50–60-proz. Ausbeute.



Bei der Aufarbeitung des Ansatzes mit verdünnter Salzsäure bilden sich schon zum Teil die partiellen Hydrolysenprodukte VII und VIII, die aber bei der folgenden Umlagerung ebenfalls *d,l*-Prolin ergeben. Führt man die Kondensation bei Temperaturen um 100° durch, so entsteht infolge Umacylierung das Diamid IX und das Piperidonderivat X⁸⁾. IX und X wurden auch von K. HASSE und A. WIELAND durch Kondensation von Pyrrolidon-(2) mit Oxalester in siedendem Benzol erhalten⁹⁾.



6) P. KARRER, Helv. chim. Acta 8, 368 [1925].

7) A. v. PLANTA und E. SCHULZE, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 939 [1893].

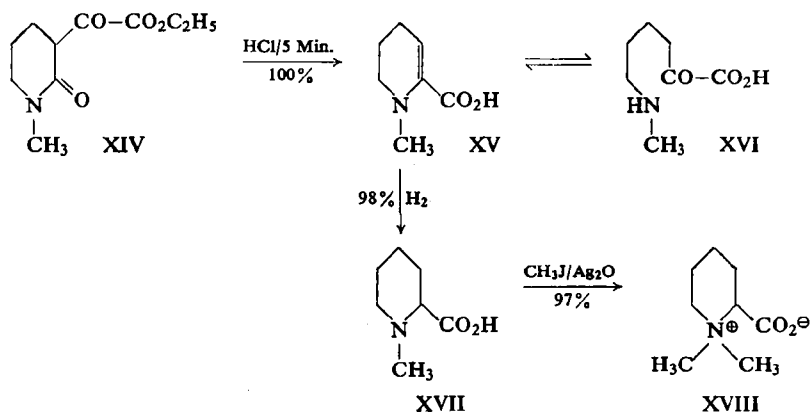
8) Zur Vermeidung von Umacylierungen wäre *N*-Äthoxalyl-pyrrolidon-(2) ein günstigeres Ausgangsprodukt als V. Vgl. hierzu l. c.¹⁾.

9) Chem. Ber. 93, 1686 [1960].

Durch 2–3stdg. Erhitzen von VI, VII oder VIII in konz. HCl bildet sich unter Decarboxylierung die Δ^1 -Pyrrolin-carbonsäure-(2) (XI), die über ihre Gleichgewichtsform XII als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wird. Die katalytische Hydrierung von XI in salzsaurer Lösung mit PtO₂ als Katalysator führt zum Prolin-hydrochlorid, das mittels Ionenaustauschers in das freie *d,l*-Prolin (XIII) übergeführt wird. Die papierchromatographische Prüfung ergab gleiche *R_F*-Werte wie authentisches *d,l*-Prolin. Die Ausbeute beträgt 78%, bezogen auf VI.

K. HASSE und A. WIELAND berichteten kürzlich⁹⁾ über eine elegante Prolinsynthese durch decarboxylierende Hydrolyse von X und anschließende Hydrierung. Dabei werden die gleichen Zwischenstufen (XI und XII) durchlaufen. X kann als inneres Acyl-lactam aufgefaßt werden, der Reaktionsverlauf entspricht dem Prinzip der Acyl-lacton-Umlagerung.

Durch Erhitzen in 6–10*n* HCl wird α -Äthoxalyl-*N*-methyl-piperidon-(2)³⁾ (XIV) schon innerhalb von 5 Min. unter Decarboxylierung umgelagert, wie durch Messung der Abnahme der UV-Absorption von XIV bei 284 m μ erkennbar ist⁵⁾. Die schnelle Umlagerung von XIV ist verständlich, da δ -Lactame leichter hydrolytisch geöffnet



werden als γ -Lactame³⁾. Die Zwischenstufe XV \rightleftharpoons XVI wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen. Die Hydrierung von XV in salzsaurer Lösung führt zum *N*-Methyl-pipecolinsäure-hydrochlorid, aus dem mittels Ionenaustauschers XVII freigesetzt wird. Die Ausbeute an XVII ist nahezu quantitativ, bezogen auf XIV. Die Methylierung von XVII ergibt in 97-proz. Ausbeute *d,l*-Homostachydrin (XVIII). *l*-Homostachydrin ist kürzlich in *Achillea moschata*, *Achillea atrata*^{9a)} und in *Medicago sativa* L. GRIMM aufgefunden worden^{9b)}.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von *N*-Methyl-pyrrolidon.

^{9a)} M. PAILER und W. G. KUMP, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 293, 646 [1960].

^{9b)} G. WIEHLER und L. MARION, Canad. J. Chem. 36, 339 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Cary-Spektrophotometer, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, gemessen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

α-Äthoxalyl-*N*-methyl-pyrrolidon-(2) (I) wird nach l. c.³⁾ durch Kondensation von frisch dest. *N*-Methyl-pyrrolidon-(2) mit Oxalsäure-diäthylester unter Verwendung von grob geschnittenem Kalium (Ausb. 56% d. Th.) bzw. pulverisiertem Kalium (Ausb. 60–65% d. Th.) als Kondensationsbase hergestellt.

IR-Spektrum (in KBr): $\nu_{C=O}$ (Ester) 1720/cm, $\nu_{C=O}$ (Lactam) 1665/cm, $\nu_{C=C}$ 1650/cm (Schulter).

2,4-Dinitrophenylhydrazon der *α*-Keto- δ -methylamino-valeriansäure (III): 1 g I wird in 25 ccm konz. Salzsäure suspendiert und 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung i. Vak. eingengt, mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit 1 g Dinitrophenylhydrazin versetzt, das in 170 ccm 50° warmer 2*n* HCl gelöst ist. Nach mehreren Tagen scheiden sich gelbe Kristalle ab, die aus 2*n* HCl umkristallisiert werden. Schmp. 183–184°.

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ (Säure) 1680/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 202 (4.18), 368.5 m μ (4.37).

$C_{12}H_{15}N_5O_6 \cdot HCl$ (361.7) Ber. C 39.96 H 4.43 N 19.39 Cl 9.85
Gef. C 39.91 H 4.39 N 19.32 Cl 9.93

d,l-Hygrinsäure (IV): 10 g (0.05 Mol) I werden in 60 ccm konz. Salzsäure gelöst und 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis das UV-Maximum von I bei 285 m μ verschwunden ist⁵⁾. Die Lösung wird i. Vak. auf 50 ccm eingengt und nach Erkalten von noch eventuell auskristallisiertem α -Oxalyl-*N*-methyl-pyrrolidon-(2)⁴⁾ abfiltriert (bei einigen Ansätzen 0.1–0.3 g). Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, 0.5 g PtO₂ zugesetzt und unter Normaldruck bei Raumtemperatur hydriert. Vom Katalysator wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Das teilweise auskristallisierte Hygrinsäure-hydrochlorid (9 g, 95% d. Th.) wird, in Wasser gelöst, durch Aufgeben auf einen schwach basischen Ionenaustauscher (Duolite A 7) entsalzt. Farblose Kristalle aus Äthanol/Äther. Eine Analysenprobe wurde bei 100° über P₂O₅ i. Vak. getrocknet. Schmp. 174–175° (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 169–170°).

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1620/cm.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 199 m μ (2.24).

$C_6H_{11}NO_2$ (129.2) Ber. C 55.70 H 8.58 N 10.85 Gef. C 55.65 H 8.25 N 11.01

d,l-Hygrinsäure-hydrochlorid: Das bei der Umlagerung erhaltene rohe Hydrochlorid wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 183–185° (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 187–188°).

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 201 m μ (1.97).

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1730/cm.

$C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$ (165.6) Ber. C 43.52 H 7.30 N 8.46 Cl 21.40
Gef. C 43.56 H 7.36 N 8.51 Cl 21.20

N-Acetyl-pyrrolidon-(2) (V) wird durch Erhitzen von Pyrrolidon-(2) mit überschüss. Acetanhydrid hergestellt¹¹⁾. Ausb. 95% d. Th. Farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 109–110°.

UV-Absorption: λ_{max} (log ϵ) 210 m μ (2.23).

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1730/cm, $\nu_{C=O}$ (Lactam) 1680/cm.

¹⁰⁾ R. WILLSTÄTTER und F. ETLINGER, Liebigs Ann. Chem. 326, 91 [1903].

¹¹⁾ W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 596, 176 [1955].

Kondensation von N-Acetyl-pyrrolidon-(2) (V) mit Oxalsäure-diäthylester

a) *Kondensation bei 0–10°*

α-Äthoxalyl-N-acetyl-pyrrolidon-(2) (VI): 39.1 g Kalium werden unter Xylol pulverisiert, das Xylol dekantiert und das Kalium in 400 ccm absol. Äther aufgenommen. Nach Zugabe von 1 ccm absol. Äthanol läßt man langsam unter guter Eiskühlung (Temperatur der Reaktionslösung –5 bis 0°) 127 g (1 Mol) V und 204 g (1.4 Mol) Oxalsäure-diäthylester in 100 ccm absol. Äther zutropfen und rührt die Mischung noch weitere 8 Stdn. bis zur Auflösung des Kaliums. Dabei scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Temperatur der Reaktionslösung gegen Ende ca. 10°. Der Ansatz wird unter guter Eiskühlung in 500 ccm 2*n* HCl eingerührt und sofort mit Chloroform erschöpfend extrahiert (pH-Wert der wäbr. Phase 4–5). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden Chloroform, Äther und überschüss. Oxalsäureester i. Vak. abdestilliert. Man erhält 209 g rohes VI, das mit FeCl₃ eine blauviolette Enolreaktion gibt. Dieses Rohprodukt kann schon zur Umlagerung eingesetzt werden.

Eine 50-g-Probe wird i. Vak. fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp._{0.05} 70–110° wird noch mehrmals destilliert: 18 g VI, hellgelbes Öl vom Sdp._{0.05} 90–95°.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 215 (3.50), 300 m μ (3.75).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1730/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Keto) 1700/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1674/cm.

C₁₀H₁₃NO₅ (227.2) Ber. C 52.86 H 5.77 N 6.17 Gef. C 53.14 H 5.69 N 6.36

Aus den höhersiedenden Fraktionen kristallisiert eine Substanz aus, die als *α-Äthoxalyl-pyrrolidon-(2) (VII)* identifiziert wird. VII bildet sich wahrscheinlich während der sauren Aufarbeitung durch partielle Hydrolyse. Aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 134–136° (Lit.⁹⁾: 132°). Blaue Enolreaktion mit FeCl₃.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 281 m μ (4.09).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1730/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Keto) 1665/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1630/cm, $\nu_{\text{N-H}}$ 3180/cm.

C₈H₁₁NO₄ (185.2) Ber. C 51.88 H 5.99 N 7.56 Gef. C 51.92 H 6.13 N 7.37

α-Oxalyl-pyrrolidon-(2) (VIII): 5 g rohes VI werden in 20 ccm 6*n* HCl 24 Stdn. auf 60° erwärmt. Aus der erhaltenen Lösung kristallisieren 1.2 g VIII. Schmp. 208–210° (Zers.) (Lit.⁹⁾: 205°).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 200 (3.63), 274 m μ (4.11).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{N-H}}$ 3330/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Säure) 1695/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1655/cm.

b) *Kondensation bei 80–100°*

39.1 g (1 Mol) pulverisiertes Kalium suspendiert man in 400 ccm absol. Toluol, versetzt mit 1 ccm absol. Äthanol, erwärmt auf dem Wasserbad auf ca. 100° und läßt in rascher Folge 127 g V und 180 g Oxalsäure-diäthylester zutropfen. Aufgearbeitet wird wie unter a). Das nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt (160 g) kristallisiert nach mehreren Tagen. Die braune Kristallmasse wird mit heißem Ligroin (80–110°) mehrfach digeriert. Aus dem Ligroinextrakt kristallisieren farblose, filzige Nadeln vom Schmp. 103–106°, die als *N,N'-Oxalyl-bis-[γ-amino-buttersäure-äthylester]*⁹⁾ (IX) identifiziert werden.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 211 m μ (4.20).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{N-H}}$ 3270/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1720/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Amid) 1645/cm.

C₁₄H₂₄N₂O₆ (316.3) Ber. C 53.15 H 7.65 N 8.86 Gef. C 53.24 H 7.69 N 8.96

Eine Probe von IX wird mit siedender 6*n* HCl zur *N,N'-Oxalyl-bis-[γ-amino-buttersäure]* verseift. Schmp. 212° (Lit.⁹⁾: 210°).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 212 $m\mu$ (4.05).

IR-Spektrum: ν_{NH} 3300/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Säure) 1710/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Amid) 1645/cm.

Der braune halbkristalline Rückstand der Ligröinextraktion wird in alkoholischer Lösung mit Aktivkohle geklärt, die Lösung eingengt und durch Zugabe von Petroläther zum Kristallisieren gebracht. Die erhaltenen Kristalle liefern aus wenig Benzol 26 g 2,3-Dioxo-4-carbäthoxy-piperidin (X) vom Schmp. 148°⁹⁾. Rubinrote Enolreaktion mit FeCl₃.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 242 (3.88), 283 $m\mu$ (3.76).

IR-Spektrum: ν_{NH} 3300/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1700/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Keto) 1655/cm, $\nu_{\text{C=O}}$ (Lactam) 1615/cm.

d,l-Prolin (XIII): 22.7 g (0.1 Mol) VI werden in konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, wobei 0.1 Mol CO₂ entwickelt wird. Bei Reaktionsende zeigt die Lösung keine UV-Absorption oberhalb von 220 $m\mu$ mehr⁵⁾. Die salzsaure Lösung engt man i. Vak. zur Hälfte ein, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt anschließend 0.5 g PtO₂ zu und hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der salzsauren Lösung i. Vak. erhält man rohes *d,l*-Prolin-hydrochlorid (Schmp. einer aus Äthanol/Äther umkristallisierten Probe 156–158°, Lit.¹²⁾; 158–159°). Durch Passieren einer Ionenaustauscher-Säule (Duolite A 7) und Nachspülen mit 1.5 l Wasser wird die Aminosäure freigesetzt. Nach Eindampfen der wäßr. Lösung erhält man 9 g (78% d. Th.) an *d,l*-Prolin (XIII). Identische *R_f*-Werte im papierchromatographischen Vergleich mit authent. Prolin. Schmp. einer bei 100° i. Vak. getrockneten Probe 214–215° (Lit.¹²⁾; 203–205° (Zers.)).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 200 $m\mu$ (2.08).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ (Säure) 1615/cm.

C₅H₉NO₂ (115.1) Ber. C 52.16 H 7.88 N 12.17 Gef. C 51.93 H 7.85 N 12.28

Zur Umlagerung läßt sich auch rohes VI mit Anteilen der partiellen Hydrolysenprodukte VII und VIII verwenden.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der α -Keto- δ -amino-valeriansäure (XII) wird aus 1 g VI hergestellt, wie bei III beschrieben. Gelbes Kristallpulver, aus 2*n* HCl Schmp. 217–218° (Zers.) (Lit.⁹⁾; 218–219°).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ (Säure) 1685/cm.

d,l-*N*-Methyl-pipecolinsäure (XVII): 21.3 g (0.1 Mol) α -Äthoxalyl-*N*-methyl-piperidon-(2)³⁾ (XIV) werden in 100 ccm siedende 6*n* HCl eingetragen und ca. 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bei Reaktionsende zeigt die Lösung keine UV-Absorption mehr bei 284 $m\mu$ (Max. von XIV)⁵⁾. Wird länger erhitzt, so decarboxyliert die gebildete Säure XV und man erhält braune, harzige Nebenprodukte. Die salzsaure Lösung wird i. Vak. auf 40 ccm eingengt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Zusatz von 0.5 g PtO₂ bei Normaldruck hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Es bleiben 17.9 g (100% d. Th.) Hydrochlorid der *N*-Methyl-pipecolinsäure (XVII). Schmp. einer umkristallisierten Probe 195–200° (Lit.¹³⁾; 205°).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 210 $m\mu$ (1.86).

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

C₇H₁₃NO₂·HCl (179.7) Ber. C 46.80 H 7.86 N 7.80 Cl 19.73
Gef. C 46.69 H 7.79 N 7.78 Cl 19.49

¹²⁾ R. WILLSTÄTTER und F. ETTLINGER, Liebigs Ann. Chem. 326, 104 [1903].

¹³⁾ K. HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 992 [1919].

Das Hydrochlorid wird in wenig Wasser gelöst und mit einem schwach basischen Ionenaustauscher (AmLite 4 B) entsalzt. Nach Eindampfen der wäßr. Lösung i. Vak. erhält man 14.0 g (98% d. Th.) XVII. Aus Äthanol/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 208–210° (Lit.¹³): 214–215°).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 199 m μ (2.23).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ 1615/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78 Gef. C 58.35 H 9.22 N 9.82

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der α -Keto- ϵ -methylamino-capronsäure (XVI) wird aus I g XIV hergestellt, wie bei III beschrieben. Gelbe Nadelchen, aus 2n HCl Schmp. 207°.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 200 (4.13), 369 m μ (4.30).

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ 1690/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{HCl}$ (375.8) Ber. C 41.53 H 4.82 N 18.62 Cl 9.43
Gef. C 41.30 H 4.68 N 19.26 Cl 8.98

d,l-Homostachydrin (XVIII) wird aus 2.9 g XVII hergestellt durch Methylierung mit $\text{CH}_3\text{J}/\text{Ag}_2\text{O}$ in Methanol-Lösung analog I. c.⁹). Man erhält farblose Kristalle aus Äthanol/Äther. Schmp. 207–208° (sehr hygroskopisch). Die Analysenprobe wurde über P_2O_5 i. Vak. bei 100° getrocknet.

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 199 m μ (2.30).

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

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 60.91 H 9.96 N 8.99

Hydrochlorid: Eine Probe XVIII wird in Äthanol/HCl gelöst, i. Vak. zur Trockne eingedampft und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 211° (Lit.^{9a}): 210–211°).

UV-Absorption: λ_{\max} (log ϵ) 200 m μ (1.98).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ (194.7) Ber. C 49.35 H 8.80 N 7.20 Cl 18.21
Gef. C 49.76 H 8.33 N 7.30 Cl 18.23