

sulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, ein farbloses Öl, wog 2,12 g. Er wurde sofort in 17 cm³ Feinsprit gelöst und bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre mit 300 mg vorhydriertem Platinoyd geschüttelt. Nach 65 Minuten waren 108,1 cm³ Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol 107,7 cm³). Obwohl die Wasserstoffaufnahme nicht zum Stillstand gekommen war, wurde die Hydrierung unterbrochen. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, 2,13 g eines schwach gelben Öls, krystallisierte nicht. Er wurde in 40 cm³ Benzol-Petroläther 1:1 gelöst und an einer Säule von 110 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Die ersten Benzol-Fractionen lieferten nach einer zweiten Reinigung durch Adsorption an Aluminiumoxyd 40 mg Diacetyl-apocholsäure-methylester vom Smp. 136—136,5°; $[\alpha]_D = +89,2$ ($c = 0,762$ in Chloroform). Die späteren Benzol-Eluate gaben nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol gut ausgebildete Nadeln vom Smp. 109,5—110°. Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet und gab Werte, die auf einen Diacetoxy-oxido-choladiensäure-methylester stimmen.

$$[\alpha]_D = +52,2^{\circ} \quad (c = 0,838 \text{ in Chloroform})$$

3,688; 3,727 mg Subst. gaben 9,380; 9,498 mg CO₂ und 2,654; 2,728 mg H₂O

C ₂₉ H ₄₀ O ₇	Ber. C 69,57	H 8,05%
	Gef. „ 69,41; 69,54	„ 8,05; 8,19%

Die Substanz gab mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Sie nahm beim Schütteln mit Platinoyd in Eisessig keinen Wasserstoff auf und veränderte sich nicht beim Erwärmen mit Eisessig. Nach *Zerewittoff* liegt kein aktiver Wasserstoff vor. Beim Erwärmen mit Alkali wird die Substanz verändert. Die nachfolgende Methylierung und Acetylierung des Verseifungsproduktes lieferte keine krystallisierten Präparate.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

213. Strychnos-Alkaloide.

(2. Mitteilung)¹⁾.

Abbauversuche im Ringe E des Strychnins

von *V. Prelog* und *S. Szpilfogel*.

(31. X. 45.)

In einer vorläufigen Mitteilung haben wir für das Strychnin statt der von *R. Robinson* aufgestellten Formel I die Formel II vorgeschlagen. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Abbauversuche im Ringe E, welche uns zu einer Änderung der Formel I veranlassten. Als Ausgangspunkt für unsere Untersuchung diente das sog. Strychninolon a, welches bei einem von *H. Leuchs* und Mitarbeitern durchgeführten Abbau des Strychnins entsteht²⁾.

¹⁾ 1. Mitt. Exper. I, 197 (1945).

²⁾ B. 42, 2494 (1909); 43, 2417 (1910); 47, 1552 (1914); 48, 1009 (1915); 52, 1443 (1919); 55, 3738 (1922); 68, 106 (1935); 70, 2031 (1937); vgl. *M. Kotake* und *T. Mitsuwa*, Bl. Chem. Soc. Japan 11, 231 (1936); C. 1936, II. 3547; J. Chem. Soc. Japan 59, 146. (1938).

Bei der Oxydation von Strychnin $C_{21}H_{22}O_2N_2$ mit Kaliumpermanganat bildet sich eine Säure $C_{21}H_{20}O_6N_2$, die Strychninon-säure, welche die durch die Teilformel III wiedergegebene Konstitution besitzt. Die Strychninonsäure kann mit Natriumamalgam oder katalytisch zu der entsprechenden Oxy-säure $C_{21}H_{22}O_6N_2$ (IV), der Strychninol-säure, reduziert werden. Die letztere Verbindung spaltet in alkalischem Milieu überraschend leicht ein Mol Glykol-säure ab und geht in eine ungesättigte, neutrale Verbindung $C_{19}H_{18}O_3N_2$ (V) über, welche Strychninolone a genannt wurde.

Es hat sich für die weitere Arbeit als sehr nützlich erwiesen, die Absorptionsspektren der Strychnin-Abbauprodukte kennen zu lernen¹⁾. Das Strychnin selbst besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches in Fig. 1, Kurve 1, dargestellt ist²⁾. Dieselbe Absorption zeigen alle Derivate des Strychnins mit dem chromophoren System A oder sogar einfache Verbindungen wie z. B. das N-Acetyl-carbazolin. Solche Abbauprodukte des Strychnins, welche neben dem chromophoren System A noch die Gruppierung $>CO-CO-N<$ im Ringe E enthalten, wie z. B. die Strychninon-säure, besitzen ein ähnliches Spektrum wie Strychnin, bei längeren Wellenlängen kann man jedoch noch eine zusätzliche flache Bande mit kleiner Extinktion beobachten (vgl. Kurve 1a).

Ein von Strychnin stark verschiedenes Absorptionsspektrum zeigen solche Strychnin-Abbauprodukte, in welchen eine Doppelbindung in α,β -Stellung zur Amid-Gruppe im Ringe C steht. Das durch die Kurve 2 dargestellte Absorptionsspektrum des Strychninolons a ist charakteristisch für das chromophore System B, welches in solchen Verbindungen enthalten ist.

Einen anderen Charakter des Absorptionsspektrums besitzen diejenigen Derivate des Strychnins, in welchen die Amid-Gruppe im Ringe C nicht mehr vorhanden ist, wie z. B. das Strychnin-säure-N-oxyd mit dem chromophoren System C (Kurve 3) oder das Strychnidin mit dem chromophoren System D (Kurve 4).

Wie diese wenigen Beispiele zeigen, kann man durch die Messung der Absorptionsspektren gewisse Änderungen in der Strychnin-Molekel leicht feststellen, welche auf chemischem Wege nur mühevoll feststellbar sind³⁾⁴⁾.

¹⁾ Die Absorptionsspektren des Strychnins und vieler seiner Abbauprodukte wurden qualitativ von *M. Kotake, K. Mori* und *T. Mitsuwa*, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **31**, 333 (1937), aufgenommen.

²⁾ Quantitativ haben das Absorptionsspektrum des Strychnins *M. M. Janot* und *A. Berton*, *C. r.* **216**, 564 (1943), gemessen. Die Extinktionen dieser Autoren sind jedoch viel zu klein; bei 2550 Å wurde von ihnen z. B. $\log \epsilon = 3,4$ statt 4,2 gefunden.

³⁾ Über die Verwendung der Absorptionsspektren bei Untersuchungen der isomeren Strychninolone und Iso-strychnine, sowie in der Brucin-Reihe wollen wir in einer späteren Mitteilung berichten.

⁴⁾ Wir danken *Hrn. F. Heilbronner* für die Hilfe bei der Auswertung der Absorptionsspektren.

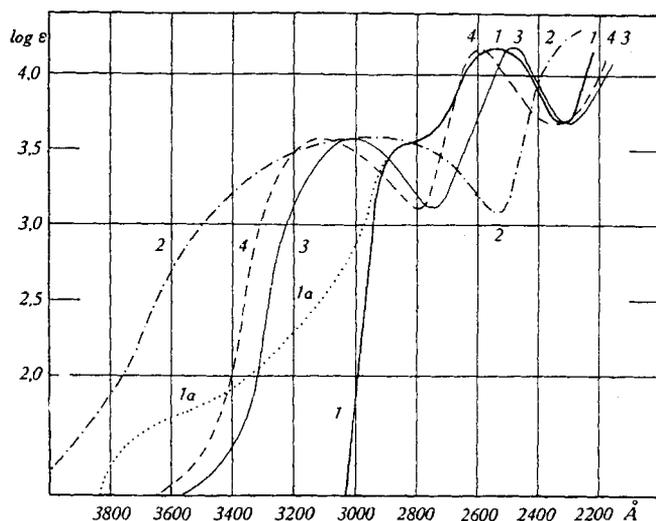


Fig. 1.

Kurve 1 Chromophor A (*N*-Acetyl-carbazolin¹), Strychnin, Strychninol-säure IV, Dihydro-strychninol a VI, Verbindungen VIII⁺, X, XI, XII).

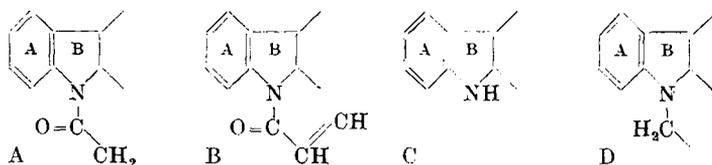
Kurve 1a >CO—CO—N< (Strychninon-säure III, Keton VII).

Kurve 2 Chromophor B (Strychninol a V).

Kurve 3 Chromophor C (Strychnin-säure-N-oxyd²).

Kurve 4 Chromophor D (Strychnidin³).

Die Absorptionsspektren wurden in Feinsprit, diejenigen der mit + bezeichneten Verbindungen in 0,01-n. alkoholischer Kalilauge aufgenommen.



Abbau des Dihydro-strychninolons a.

Durch Hydrierung von Strychninol a entsteht ein Dihydro-Derivat $C_{19}H_{20}O_3N_2$ VI, welches schon von *Leuchs* erhalten worden war. Mit Chromsäure in Eisessig liess sich daraus das entsprechende Keton $C_{19}H_{18}O_3N_2$ VII darstellen⁴). Dieses besitzt erwartungsgemäss ein Absorptionsspektrum, das demjenigen der Strychninon-säure ähnlich ist (Kurve 1, 1a, Fig. 1).

¹) Hergestellt nach *C. Graebe*, A. **202**, 25 (1880).

²) Hergestellt nach *M. Oesterlin*, B. **76**, 224 (1943).

³) Hergestellt nach Soc. **1927**, 1599.

⁴) Dieselbe Verbindung wurde wahrscheinlich schon von *M. Kotake* und *T. Mitsuwa*, Bl. Chem. Soc. Japan **11**, 283 (1936), erhalten.

Nachdem verschiedene Versuche, den Ring E im Keton VII mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium oder mit Bleitetraacetat oxydativ aufzuspalten, gescheitert waren, wurde die Verbindung mit verd. Natronlauge in der Wärme hydrolytisch gespalten. Es entstand dabei in guter Ausbeute eine schwer lösliche Aminosäure $C_{19}H_{22}O_5N_2$, welche 2 Mol Wasser mehr als das Ausgangsprodukt enthält. Wir schreiben dieser Verbindung auf Grund ihrer Eigenschaften die Teilformel VIII zu. Das in 0,01-n. alkoholischer Kalilauge aufgenommene Absorptionsspektrum ist mit demjenigen des Strychnins (Kurve 1, Fig. 1) gleich und verschieden von dem Absorptionsspektrum des Ketons VII (Kurve 1 und 1a), was für die hydrolytische Aufspaltung des Ringes E und das Vorhandensein der Amid-Gruppierung im Ringe C spricht. Im Einklang damit liess sich durch die elektrometrische Formol-Titration die Anwesenheit nur einer Carboxyl-Gruppe feststellen¹⁾.

Die Amino-säure VIII geht beim Erhitzen mit trockenem Pyridin in eine nicht krystallisiert erhaltene Verbindung über, welche die alkalische Silberdiammin-Lösung reduziert. Durch Erwärmen mit Methyl- und Äthyl-alkohol liessen sich daraus schön krystallisierende Derivate der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2N_2$ bzw. $C_{20}H_{24}O_2N_2$ erhalten. Diese besitzen einen basischen Charakter und enthalten eine Alkoxy-Gruppe; sie reduzieren nicht mehr die alkalische Silberdiammin-Lösung und lassen sich nicht mit Platinoxid-Katalysator in alkoholischer Lösung hydrieren. Ihr Absorptionsspektrum ist demjenigen des Strychnins gleich (Kurve 1, Fig. 1). Durch Stehenlassen mit verdünnter Salzsäure gehen die beiden Alkoxy-Basen in ein schlecht krystallisierendes Produkt über, welches wieder die alkalische Silberdiammin-Lösung reduziert.

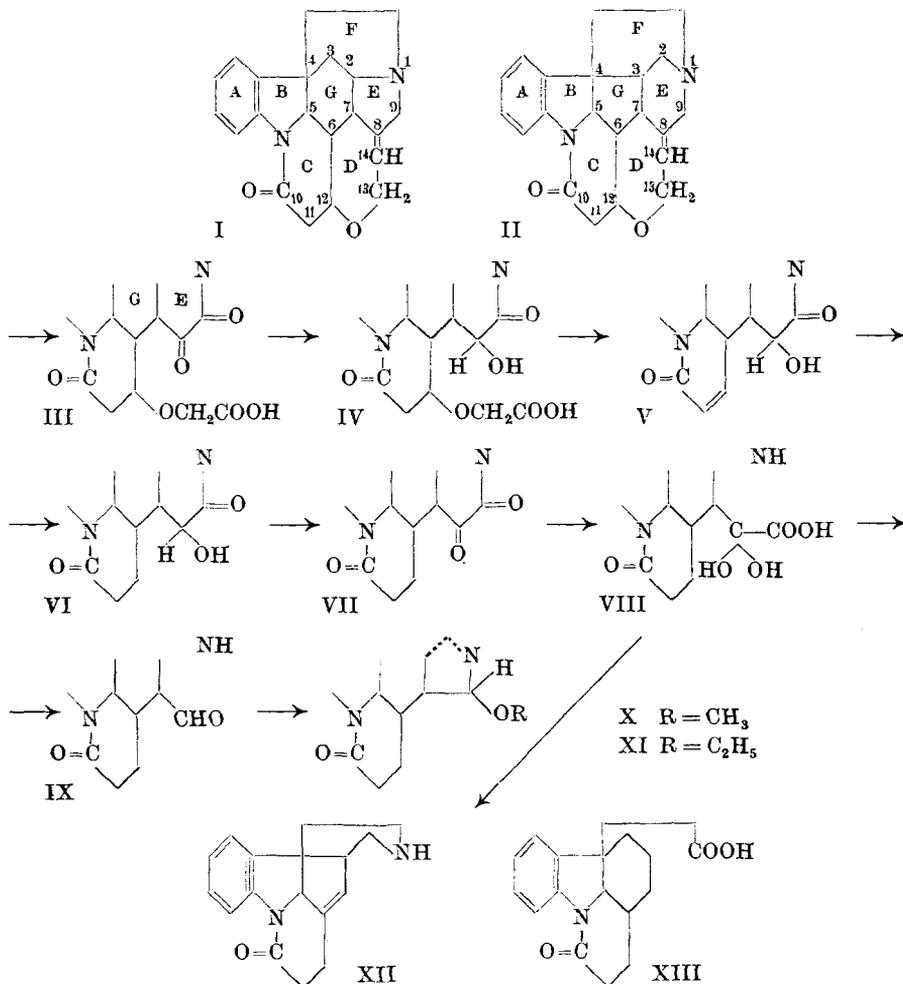
Wir glauben, dass man die Bildung und die Reaktionen der erwähnten Umwandlungsprodukte so interpretieren muss, dass aus der Amino-säure VIII zuerst unter Verlust von Kohlendioxyd ein Aldehyd IX entsteht, welcher mit Alkoholen die Verbindungen X und XI gibt. Ähnlich leicht geht z. B. das Pseudo-strychnin in seine Alkyl-äther über.

Die Methoxy-Base X gibt mit Methyljodid eine Verbindung $C_{20}H_{27}O_3N_2J$. Es handelt sich aber sehr wahrscheinlich um kein quaternäres Ammonium-Salz, da mit wässrigem Ammoniak daraus eine unlösliche Base ausfällt. Diese Reaktion erinnert auch an das Verhalten der Pseudo-strychnin-äther, welche mit Methyljodid ebenfalls keine quaternären Ammoniumjodide bilden²⁾.

¹⁾ Wir haben nicht die Möglichkeit übersehen, dass nach der Formel I von *Robinson* bei der Bildung der Amino-säure VIII ausser dem Ringe E auch noch der Ring F zwischen dem Stickstoff 1 und dem Kohlenstoff 2 hydrolytisch aufgespalten werden könnte; dies scheint uns aber wenig wahrscheinlich.

²⁾ Vgl. *H. Leuchs*, B. **70**, 2455 (1937).

Wenn die Formulierung der erwähnten Reaktionen der Amino-säure VIII richtig ist, so spricht die glatte Bildung der Alkoxy-Basen X und XI dafür, dass der ursprüngliche Ring E im Strychnin mehr als 5 Ringglieder besitzt, da er sich nach der Entfernung eines Kohlenstoffatoms noch immer leicht schliesst. Dies hat uns auch veranlasst, statt der Formel I des Strychnins arbeitshypothetisch die Formel II vorzuschlagen¹⁾.



Die Amino-säure VIII gibt durch Pyrolyse im Hochvakuum eine basische, krystalline Verbindung C₁₇H₁₈ON₂, welche dem Absorptionsspektrum nach noch das unveränderte Chromophor A des Strychnins besitzt. Wir teilen ihr mit Vorbehalt die Struktur XII

¹⁾ Exper. I, 197 (1945).

zu, obwohl es uns nicht gelungen ist, die Doppelbindung durch Hydrieren mit Platinoxid in Eisessig nachzuweisen. Die Verbindung XII ist deshalb interessant, weil sie mit der von *H. T. Openshaw* und *R. Robinson*¹⁾ synthetisch hergestellten Verbindung XIII verwandt ist, und es ist denkbar, dass sie mit dieser oder mit der analogen Verbindung, welche der Formel II entspricht, experimentell verknüpfbar wäre. Wir sind mit den Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾.

Abbau des Strychnins nach *Leuchs*.

Strychninon-säure (III)

wurde nach *H. Leuchs*³⁾ hergestellt. Sie schmolz aus Wasser umkrystallisiert bei 256°.

$$[\alpha]_D^{17} = -46^{\circ} (\pm 2^{\circ}) \quad (c = 0,81; \text{Natriumsalz in Wasser})$$

3,834 mg Subst. gaben 8,928 mg CO₂ und 1,688 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C 63,63	H 5,09%
	Gef. „ 63,55	„ 4,93%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1 und 1a, Fig. 1.

Methylester der Säure⁴⁾ krystallisierte aus Methanol Smp. 224—225°.

3,784 mg Subst. gaben 8,916 mg CO₂ und 1,805 mg H₂O

C ₂₂ H ₂₂ O ₆ N ₂	Ber. C 64,38	H 5,40%
	Gef. „ 64,30	„ 5,34%

Strychninol-säure (IV)

erhielten wir durch katalytische Hydrierung von Strychninon-säure mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig⁵⁾. Aus Wasser umgelöst schmolz die Säure bei 223,5—226°.

3,858 mg Subst. gaben 8,978 mg CO₂ und 1,929 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₂ O ₆ N ₂	Ber. C 63,31	H 5,57%
	Gef. „ 63,51	„ 5,60%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1, Fig. 1.

Strychninolon a (V)

wurde nach der Vorschrift von *H. Leuchs* und *W. Schneider*⁶⁾ hergestellt und aus Methylendichlorid-Methanol umgelöst. Die Verbindung schmilzt bei 226°.

¹⁾ Soc. 1937, 941.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind im *Berl*-Block bestimmt und korrigiert. Wie schon *Leuchs* bemerkt hatte, können sich die Schmelzpunkte der verschiedenen Strychnin-Abbauprodukte je nach Art der Smp.-Bestimmung stark unterscheiden. Bessere Reinheitskriterien sind die spez. Drehungen und die Absorptionsspektren. Zur Analyse wurde, wenn nichts anderes vermerkt, bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

³⁾ B 41, 1720 (1908): Smp. 265—267°, $[\alpha]_D^{20} = -43,3$ ($c = 3,63$; Natriumsalz in Wasser).

⁴⁾ *H. Leuchs* und *W. Schneider*, B. 42, 2495 (1909): Smp. 205—206°.

⁵⁾ *H. Leuchs* und *W. Schneider*, B. 42, 2497 (1909), reduzierten mit Natriumamalgam und Salzsäure, Smp. 238°.

⁶⁾ B. 42, 2499 (1909): $[\alpha]_D^{20} = -112,4^{\circ}$ ($c = 2,66$ in Eisessig), Smp. 236°.

$$[\alpha]_D^{18} = -111^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 0,854 \text{ in Eisessig})$$

3,770 mg Subst. gaben 9,762 mg CO₂ und 1,857 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₈ O ₃ N ₂	Ber. C 70,79	H 5,63%
	Gef. „ 70,66	„ 5,51%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 2, Fig. 1.

Dihydro-strychninolon a (VI).

Die nach *H. Leuchs* und Mitarbeitern¹⁾ hergestellte Verbindung schmolz bei 266°¹⁾ und wurde zur Analyse bei 130° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{18} = -17^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 0,899 \text{ in Eisessig})$$

3,794 mg Subst. gaben 9,777 mg CO₂ und 2,079 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. C 70,35	H 6,22%
	Gef. „ 70,33	„ 6,13%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1, Fig. 1.

Abbau des Dihydro-strychninolons a.

Keton C₁₉H₁₈O₃N₂ (VII).

100 mg Dihydro-strychninolon a wurden in 4,5 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 21,5 mg Chromtrioxyd in 1 cm³ Eisessig versetzt. Nach 3 Tagen verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 50 cm³ Wasser und schüttelte mit Chloroform aus. Die Chloroform-Auszüge wurden mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (80 mg) ergab nach mehrmaligem Umlösen aus Methylen-dichlorid-Essigester farblose Krystalle vom Smp. 318°²⁾.

$$[\alpha]_D^{23} = -49^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 1,23 \text{ in Chloroform})$$

3,710 mg Subst. gaben 9,638 mg CO₂ und 1,859 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₈ O ₃ N ₂	Ber. C 70,79	H 5,63%
	Gef. „ 70,90	„ 5,61%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1 und 1a, Fig. 1.

Das Oxim wurde auf übliche Weise durch 3-stündiges Kochen mit Hydroxylamin-acetat in Alkohol erhalten. Aus Alkohol umgelöst bildet das Produkt farblose Krystallkörner vom Smp. 278° (Zers.).

$$[\alpha]_D^{17} = +197^\circ (\pm 4^\circ) \quad (c = 0,55 \text{ in Chloroform}^3)$$

3,741 mg Subst. gaben 9,279 mg CO₂ und 1,893 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₉ O ₃ N ₃	Ber. C 67,64	H 5,68%
	Gef. „ 67,69	„ 5,66%

Amino-säure C₁₉H₂₂O₅N₂ (VIII).

200 mg des Ketons VII wurden in 1,5 cm³ 2-n. Natronlauge in der Wärme gelöst und dann weitere 30 Minuten auf 80° erwärmt. Aus der mit verdünnter Essigsäure auf p_H = 5 eingestellten Lösung krystallisierte nach kurzem Stehen die farblose Amino-säure. Zur Reinigung wurde das Produkt möglichst rasch in wenig Pyridin gelöst (vgl. weiter unten) und mit Methanol gefällt. Die krystalline Amino-säure zersetzte sich oberhalb

¹⁾ *H. Leuchs, W. Diels* und *A. Dornow*, *B.* **68**, 109 (1935), Smp. 268—270°, $[\alpha]_D^{20} = -12,2^\circ$ ($c = 3,7$ in Eisessig).

²⁾ *M. Kotake* und *T. Mitsuwa*, *Bl. Chem. Soc. Japan* **11**, 283 (1936) geben Smp. 314° an.

³⁾ Die hohe Rechtsdrehung deutet event. darauf hin, dass neben der Oxim-Bildung noch weitere Änderungen eingetreten sind.

315° ohne richtig zu schmelzen. Ein 5 Tage bei Zimmertemperatur getrocknetes Präparat enthielt ungefähr ein Mol Krystallwasser.

3,777 mg Subst. gaben 8,298 mg CO₂ und 2,150 mg H₂O
 C₁₉H₂₂O₅N₂·H₂O Ber. C 60,62 H 6,43%
 Gef. „ 59,96 „ 6,37%

Erst nach Trocknen im Hochvakuum bei 90° wurden die richtigen Analysenwerte erhalten.

$[\alpha]_D^{24} = +14^{\circ} (\pm 4^{\circ})$ (c = 0,439 in 0,1-n. Natronlauge)

3,846 mg Subst. gaben 8,963 mg CO₂ und 2,115 mg H₂O
 C₁₉H₂₂O₅N₂ Ber. C 63,67 H 6,19%
 Gef. „ 63,59 „ 6,15%

4,026 mg Subst. (wasserhaltig) verbr. 1,11 cm³ 0,1-n. NaOH (elektrometrische Formol-Titration¹⁾); Ber. für 1 COOH 1,08 cm³ 0,1-n. NaOH.

Absorptionsspektrum im U.V.: (wasserhaltige Säure) Kurve 1, Fig. 1.

Methoxy-Base C₁₉H₂₂O₂N₂ (X).

150 mg Amino-säure VIII wurden mit 5 cm³ Pyridin 45 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach dem Verdampfen des Pyridins im Vakuum versetzte man den Rückstand mit Methanol und kochte 10 Minuten unter Rückfluss. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Methanols wurde in Chloroform gelöst und über 8 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) chromatographiert. Die mit Chloroform eluierten krystallinen Fraktionen (75 mg) schmolzen nach Umlösen aus Essigester und Essigester-Petroläther bei 198°; im evakuierten Röhrchen war der Smp. 214°. Die Verbindung reduziert alkalische Silberdiammin-Lösung erst nach einigem Stehen mit verdünnter Salzsäure. Zur Analyse wurde das Präparat A bei 80° im Hochvakuum getrocknet, das Präparat B im Hochvakuum 150—160° sublimiert.

$[\alpha]_D^{23} = +34,3^{\circ} (\pm 2^{\circ})$ (c = 0,89 in Chloroform)

A. 3,702 mg Subst. gaben 9,958 mg CO₂ und 2,421 mg H₂O
 B. 3,756 mg Subst. gaben 10,101 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O
 2,889 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (18°, 728 mm)
 3,355 mg Subst. verbr. 3,249 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Mikro-Zeisel)
 C₁₉H₂₂O₂N₂ Ber. C 73,52 H 7,14 N 9,03 OCH₃ 10,00%
 Gef. A „ 73,41 „ 7,32%
 Gef. B „ 73,39 „ 7,36 „ 9,34 „ 10,01%

Mikrohydrierung: 8,6 mg Substanz verbrauchten mit einem vorhydrierten Katalysator aus 10 mg Platinoxid in 3 cm³ Feinsprit keinen Wasserstoff.

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1, Fig. 1.

30 mg Subst. wurden in 0,5 cm³ Methanol mit 30 mg Methyljodid 3 Stunden im Einschlussrohr auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte nach Umlösen aus Aceton-Äther in farblosen Nadeln vom Smp. 204—206° (Zers. von 175° an im evakuierten Röhrchen), welche mit Ammoniak in wässriger Lösung eine weisse Fällung gaben. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,694 mg Subst. gaben 6,881 mg CO₂ und 1,976 mg H₂O
 C₂₀H₂₇O₃N₂J Ber. C 51,07 H 5,79%
 Gef. „ 50,83 „ 5,98%

Äthoxy-Base C₂₀H₂₄O₂N₂ (XI).

Die auf analoge Weise wie die Methoxy-Base hergestellte Verbindung, welche sich auch chemisch ähnlich verhält, schmolz nach Umlösen aus Essigester-Petroläther bei 194—195° und wurde zur Analyse bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

¹⁾ Für die Ausführung danken wir Hrn. N. Clauson-Kaas.

$$[\alpha]_D^{20} = +28^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 1,28 \text{ in Chloroform})$$

3,758 mg Subst. gaben 10,182 mg CO₂ und 2,489 mg H₂O

C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 74,04	H 7,46%
	Gef. „ 73,94	„ 7,41%

Pyro-Base C₁₇H₁₈ON₂ (XII).

800 mg der Amino-säure VIII wurden in Portionen von je 100 mg bei 0,02 mm auf 240° erhitzt. Das Vakuum fällt zuerst auf 0,1—0,2 mm, um nach 5 Minuten wieder die ursprüngliche Höhe zu erreichen, wonach das Erhitzen abgebrochen wurde. Das Produkt, welches teilweise sublimierte, wurde in Chloroform gelöst und in basische und neutrale Anteile getrennt. Die in Chloroform gelösten basischen Anteile (770 mg) gaben nach chromatographischer Reinigung über 40 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) zuerst eine Reihe krystalliner Fraktionen (185 mg), aus welchen durch Umlösen aus Essigester eine Verbindung vom konstanten Smp. 195—198°, im evakuierten Röhrchen 206°, erhalten wurde. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,602; 2,630 mg Subst. gaben 10,080; 7,383 mg CO₂ und 2,215; 1,610 mg H₂O

C ₁₇ H ₁₈ ON ₂	Ber. C 76,66	H 6,81%
	Gef. „ 76,37; 76,61	„ 6,88; 6,85%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve 1, Fig. 1.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

214. Cycloalkeno-pyridine.

(2. Mitteilung¹⁾).

Cyclopentadeceno-2, 3-pyridin

von V. Prelog und U. Geyer.

(31. X. 45.)

Zur Herstellung eines bisher unbekanntenen Cycloalkeno-2,3-pyridins mit einer grösseren Ringgliederzahl im alicyclischen Ringe versuchten wir zuerst das vor kurzem zur Herstellung von Cyclohepteno-2,3-pyridin¹⁾ ausgearbeitete Verfahren anzuwenden.

Durch Behandlung von Cyclopentadecanon (Exalton) mit Triphenyl-methyl-natrium²⁾ und Kohlendioxyd erhielten wir die Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1) (Ia), die mit Diazomethan in den Methylester (Ib) übergeführt wurde³⁾. Der Methylester ging durch Einwirkung von Ammoniak in guter Ausbeute in den 2-Amino-cyclo-

¹⁾ 1. Mitt. Helv. **27**, 1854 (1944).

²⁾ W. B. Renfrow, jr., und C. R. Hauser, Organic Syntheses **19**, 83 (1939).

³⁾ E. Baumgarten, R. Levine und C. R. Hauser, Am. Soc. **66**, 862 (1944).