

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

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).

pentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester (IIa) über. Die letztere Verbindung erwies sich jedoch als sehr reaktionsträge und gab mit Malonsäure-diäthylester und Natrium-äthylat eine so geringe Ausbeute an gewünschtem Kondensationsprodukt III, dass wir auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichteten. Als Hauptreaktionsprodukt konnte der 2-Amino-cyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (IIb) isoliert werden, welcher durch Umesterung aus dem Methylester entstanden war.

Zum Ziel führte dagegen die Anwendung eines von *J. v. Braun* und *G. Lemke*¹⁾ zur Synthese von Bz-Tetrahydro-chinolin angegebenen Verfahrens. Cyclopentadecanon wurde mit Ameisensäure-äthylester und Natrium umgesetzt und das erhaltene α -Oxymethylen-cyclopentadecanon (IV) mit Cyan-acetamid kondensiert. Ähnlich wie bei der Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanon mit Cyan-acetamid²⁾ bildeten sich auch hierbei zwei Kondensationsprodukte. Neben der als Hauptprodukt entstandenen Verbindung V wurde auch eine geringere Menge der Verbindung VI erhalten. Durch energische Verseifung mit Salzsäure bei 160° gingen die beiden Verbindungen V und VI in dasselbe 6-Oxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (VII) über. Das letztere wurde mit Phosphoroxchlorid bei 180° in das 6-Chlor-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (VIII) übergeführt, aus welchem schliesslich durch Reduktion mit *Raney*-Nickel in alkalischem Medium das Cyclopentadeceno-2,3-pyridin (IX) erhalten wurde.

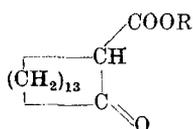
Die von *v. Braun* und *Lemke* empfohlene Reduktion des 6-Chlor-Derivates mit Zink und Salzsäure ergab ein Gemisch von Cyclopentadeceno-2,3-pyridin und cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidin (X) (vgl. weiter unten).

Durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig erhielten wir aus dem Cyclopentadeceno-2,3-pyridin ein Cyclopentadecano-2,3-piperidin, durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol als Hauptprodukt eine zweite stereoisomere Verbindung. Nach der *Skita*'schen Regel³⁾ und in Übereinstimmung mit den Erfahrungen in der Bz-Tetrahydro-chinolin-Reihe schreiben wir der Base, welche in saurem Medium in überwiegender Menge entsteht, die cis-Konfiguration (X) und derjenigen, welche sich hauptsächlich in alkalischem Medium bildet, die trans-Konfiguration (XI) zu. Sowohl das Cyclopentadeceno-2,3-pyridin, als auch die beiden stereoisomeren Cyclopentadecano-2,3-piperidine bilden farblose Öle mit einem in der Kälte kaum wahrnehmbaren spezifischen Geruch.

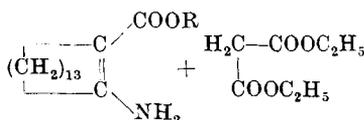
¹⁾ A. 478, 182, 191 (1930).

²⁾ Die Kondensation von α -Oxymethylen-cyclohexanon mit Cyan-acetamid wurde zuerst von *H. K. Sen-Gupta*, Soc. 107, 1347 (1915) beschrieben.

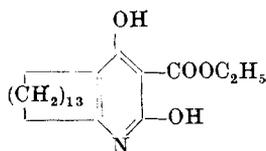
³⁾ Vgl. *A. Skita*, A. 427, 255 (1922); 431, 1 (1923).



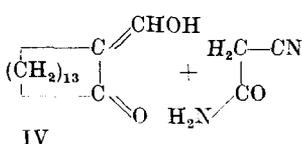
Ia R = H
b R = CH₃



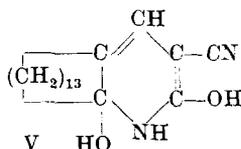
IIa R = CH₃
b R = C₂H₅



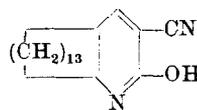
III



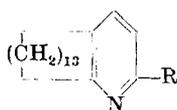
IV



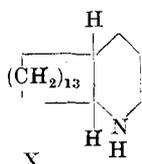
V



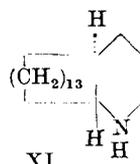
VI



VII R = OH
VIII R = Cl IX R = H



X



XI

Experimenteller Teil¹⁾.

Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1) (Ia).

In einen Dreihalskolben mit Rührwerk wurden 150 cm³ einer frisch bereiteten Lösung von Triphenyl-methyl-natrium (hergestellt aus 10,0 g Triphenyl-chlor-methan und 333 g 1-proz. Natriumamalgam in 240 cm³ absolutem Äther)²⁾ mit reinem Stickstoff übergepresst. Zu der in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -10° gekühlten Lösung tropfte man unter Rühren 5,0 g Cyclopentadecanon in 50 cm³ absolutem Äther. Das entfärbte Reaktionsprodukt wurde unter fortwährendem peinlichem Luftausschluss in einen zweiten Reaktionskolben, in welchem 20 g Trockeneis vorgelegt waren, übergeführt. Nachdem die lebhafteste Reaktion zu Ende gegangen war, wurde die gebildete β -Keto-carbonsäure aus der noch kühlen, ätherischen Lösung mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen. Die mit verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung in Freiheit gesetzte β -Keto-carbonsäure bildete einen farblosen, krystallinen Niederschlag, der sich mit Äther ausschütteln liess.

Zu der ätherischen Lösung der freien Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1) tropfte man sofort eine ätherische Diazomethan-Lösung (etwa 20% Überschuss). Nach einer halben Stunde wurde das überschüssige Diazomethan durch Zugabe von Eisessig entfernt, die ätherische Lösung dreimal mit eiskalter 0,5-n. Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus dem zurückgebliebenen Öl erhielten wir durch Destillation in einem Kragenkolben 4,15 g (66% der Theorie) des farblosen, öligen Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylesters (Ib), welcher bei 0,03—0,04 mm und einer Ölbadtemperatur von 140—148° übergang.

Zur Charakterisierung wurden 50 mg des β -Keto-carbonsäure-esters mit einer Hydroxylamin-acetat-Lösung (aus 80 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 120 mg Natriumacetat in 5 cm³ Alkohol) stehen gelassen. Aus dem eingeeengten Reaktionsgemisch krystallisierte das Cyclopentadecano-3,4-isoxazolon-(5) in farblosen Blättchen vom Smp. 126,5—128°, die zur Analyse aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 80° getrocknet wurden.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Organic Syntheses **19**, 83 (1939).

3,716 mg Subst. gaben 9,828 mg CO₂ und 3,381 mg H₂O

C₁₆H₂₇O₂N Ber. C 72,41 H 10,26%
Gef. „ 72,18 „ 10,18%

2-Amino-cyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester (IIa).

In 3,16 g β -Keto-carbonsäure-ester, welchem 2,0 g Ammoniumnitrat zugegeben worden waren, wurde während 5 Tagen trockenes Ammoniak eingeleitet. Das fest gewordene farblose Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung dreimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte aus dem Rückstand (3,08 g) in wenig Petroläther bei -10° das Reaktionsprodukt aus. In die Mutterlaugen wurde von neuem Ammoniak eingeleitet. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation konnten schliesslich 2,40 g (76% der Theorie) eines krystallinen Produktes vom Smp. $54-56^{\circ}$ erhalten werden, das zur Analyse aus Petroläther umgelöst und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet wurde.

3,640 mg Subst. gaben 9,676 mg CO₂ und 3,606 mg H₂O

C₁₇H₃₁O₂N Ber. C 72,55 H 11,10%
Gef. „ 72,54 „ 11,09%

4,6-Dioxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin-5-carbonsäure-äthylester (III).

2,32 g 2-Amino-cyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und 1,35 g Malonsäure-diäthylester wurde mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 0,2 g Natrium in 4 cm³ absolutem Alkohol im Einschlussrohr 45 Stunden auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Das abfiltrierte feste Reaktionsprodukt schüttelte man in ätherischer Lösung bei 0° mit 5-proz. Natronlauge erschöpfend aus. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 1,62 g eines rötlichen, krystallinen Produktes zurück, welches durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd und Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther gereinigt wurde. Die erhaltenen glänzenden, farblosen Blättchen schmolzen bei $45,5-46,5^{\circ}$ und gaben mit dem Ausgangsprodukt eine Schmelzpunktniedrigung. Zur Analyse trocknete man im Hochvakuum bei Zimmertemperatur.

3,690 mg Subst. gaben 9,913 mg CO₂ und 3,706 mg H₂O

C₁₈H₃₃O₂N Ber. C 73,17 H 11,26%
Gef. „ 73,31 „ 11,24%

Es liegt demnach 2-Amino-cyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (IIb) vor, der durch Umesterung aus dem Ausgangsprodukt entstanden war.

Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich aus den wässrigen basischen Auszügen ein voluminöser, bräunlicher Niederschlag aus, welcher mit Äther gewaschen und mit Aceton ausgekocht wurde. Aus den in Aceton löslichen Anteilen (180 mg) konnte der 4,6-Dioxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin-5-carbonsäure-äthylester in feinen, farblosen Nadeln erhalten werden, welche zur Analyse mehrmals aus Benzol-Petroläther umgelöst und im Hochvakuum bei 70° getrocknet wurden. Die Verbindung zersetzte sich zwischen $280-300^{\circ}$ ohne zu schmelzen.

3,690 mg Subst. gaben 9,340 mg CO₂ und 2,992 mg H₂O

C₂₁H₃₃O₄N Ber. C 69,39 H 9,15%
Gef. „ 69,08 „ 9,07%

Bei einem zweiten Versuch zur Kondensation des 2-Amino-cyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Malonsäure-diäthylester in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung während 52 Stunden bei $140-150^{\circ}$ konnten keine besseren Resultate erhalten werden.

α -Oxymethylen-cyclopentadecanon (IV).

0,4 g Natrium-Staub in 5 cm³ absolutem Äther wurden durch Kochen mit 1,2 g absolutem Alkohol in Natriumäthylat übergeführt. Dazu gab man ein Gemisch von 3,5 g Cyclopentadecanon und 1,3 g Äthyl-formiat (über geglühter Potasche getrocknet und

frisch destilliert), wobei das Natriumäthylat in Lösung ging. Das Gemisch erhitzte man 5 Stunden gelinde unter Rückfluss, wobei ein dichter Krystallbrei ausfiel. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit etwas Eis versetzt und der farblose, krystalline Niederschlag in Wasser gelöst. Durch Ausschütteln mit Äther bei 0° konnten 1,24 g ölige, neutrale Produkte ausgezogen werden. Die alkalischen Auszüge wurden mit stark vorgekühlter, verdünnter Schwefelsäure angesäuert (Kongorot) und die ausgefallene α -Oxymethylen-Verbindung in Äther aufgenommen. Aus dem mit wenig Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Auszug erhielten wir durch Abdestillieren des Äthers 3,28 g eines Öls, aus dem nach Zusatz von 2,5 cm³ Petroläther und Kühlen mit Trockeneis 2,58 g (66% der Theorie) weisse α -Oxymethylen-Verbindung vom Smp. 45—46° auskrystallisierten.

Das Produkt ist schon in festem Zustand sehr unbeständig, da es sich in kurzer Zeit gelb färbt. Demgemäss wird es beim Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther, in welchem es sehr leicht löslich ist, teilweise verharzt.

2,6-Dioxy-5-cyano-1,2-dihydro-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (V) und
6-Oxy-5-cyano-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (VI).

Zu einer Lösung von 1,0 g Cyan-acetamid in 3 cm³ Wasser wurden 2,8 g α -Oxymethylen-cyclopentadecanon, 10 cm³ Alkohol und 0,2 cm³ Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben. Man liess das Gemisch 24 Stunden bei 35—45° stehen. Schon nach kurzer Zeit begann ein voluminöser, krystalliner Niederschlag auszufallen. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abgenutscht und durch dreimaliges Nachwaschen mit wenig Methanol von der dunkeln, klebrigen Mutterlauge befreit. Das rohe, gelbliche Reaktionsprodukt wog 2,83 g und schmolz bei 241—246°.

Durch Umlösen aus Dioxan und Sublimation im Hochvakuum erhielten wir daraus farblose Prismen vom Smp. 247—248°.

3,769 mg Subst. gaben 9,892 mg CO₂ und 3,185 mg H₂O

C₁₉H₃₀O₂N₂ Ber. C 71,66 H 9,50%
Gef. „ 71,63 „ 9,46%

Es liegt demnach 2,6-Dioxy-5-cyano-1,2-dihydro-cyclopentadeceno-2,3-pyridin vor.

Das in den Mutterlaugen angereicherte 6-Oxy-5-cyano-cyclopentadeceno-2,3-pyridin konnte durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd und Umkrystallisieren aus Aceton in kleiner Menge abgetrennt und rein erhalten werden. Die farblosen Prismen schmolzen bei 210—211° und gaben mit dem vorherigen Produkt eine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,705 mg Subst. gaben 10,305 mg CO₂ und 3,082 mg H₂O

C₁₉H₂₈ON₂ Ber. C 75,95 H 9,39%
Gef. „ 75,90 „ 9,30%

6-Oxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (VII).

1,98 g 2,6-Dioxy-5-cyano-1,2-dihydro-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (Smp. 242 bis 248°) wurde im Einschlussrohr 24 Stunden mit 35 cm³ konz. Salzsäure auf 150—170° erhitzt. Durch Ausschütteln mit Äther und Benzol erhielten wir aus dem Reaktionsgemisch 1,62 g (94% der Theorie) des krystallinen Produktes, das bei 185—187° schmolz. Dasselbe Reaktionsprodukt mit dem Smp. 185—186° konnte auch durch die Verseifung des unscharf schmelzenden Gemisches (Smp. 170—230°), welches bei der Kondensation von α -Oxymethylen-cyclopentadecanon mit Cyan-acetamid aus den Mutterlaugen erhalten wurde, in fast quantitativer Ausbeute hergestellt werden. Das zur Analyse aus wässrigem Aceton umkrystallisierte und im Hochvakuum sublimierte Produkt schmolz bei 189—190°.

3,790 mg Subst. gaben 10,878 mg CO₂ und 3,639 mg H₂O

C₁₈H₂₉ON Ber. C 78,49 H 10,61%
Gef. „ 78,33 „ 10,74%

6-Chlor-cyclopentadeceno-2,3-pyridin (VIII).

2,64 g 6-Oxy-cyclopentadeceno-2,3-pyridin erhitzte man im Einschlußrohr mit 20,0 g Phosphoroxychlorid 8½ Stunden auf 180—190°. Der Rohrinhalt wurde auf Eis gegossen, mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Durch einmalige Destillation im Kragenkolben bei 0,1 mm und einer Ölbadtemperatur von 140—160° erhielt man 2,39 g (85% der Theorie) des farblosen, öligen Produktes.

Das Pikrat bildete aus Methanol tiefgelbe Nadeln vom Smp. 130—131°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

3,682 mg Subst. gaben 7,439 mg CO₂ und 1,966 mg H₂O

C₂₄H₃₁O₇N₄Cl Ber. C 55,12 H 5,98%

Gef. „ 55,14 „ 5,97%

Cyclopentadeceno-2,3-pyridin (IX).

a) Reduktion mit Zink und Salzsäure:

1,16 g 6-Chlor-cyclopentadeceno-2,3-pyridin kochte man mit 7,0 g Zinkstaub und 30 cm³ konz. Salzsäure am Rückfluss bis alles Zink in Lösung gegangen war (8 Stunden). Das Reaktionsprodukt wurde mit festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht, bis sich das ausgefallene Zinkhydroxyd wieder löste. Die ausgeschiedenen Basen wurden dann durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Sie destillierten im Kragenkolben bei 0,05 mm und einer Ölbadtemperatur von 130—135°.

Das erhaltene farblose Öl (0,9 g) wurde in ein Pikrat-Gemisch übergeführt, aus dem sich zwei verschiedene Verbindungen isolieren liessen.

Ungefähr ¼ des ursprünglichen Gemisches konnte infolge geringerer Löslichkeit in Benzol von der Hauptmenge abgetrennt werden und als cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidin-pikrat identifiziert werden. Dieses bildete aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Smp. 194—195°, welche zur Analyse im Hochvakuum bei 65° getrocknet wurden.

3,780 mg Subst. gaben 8,069 mg CO₂ und 2,609 mg H₂O

C₂₄H₃₈O₇N₄ Ber. C 58,28 H 7,74%

Gef. „ 58,25 „ 7,72%

Das Cyclopentadeceno-2,3-pyridin-pikrat erhielt man durch Umkrystallisieren des in Benzol löslicheren Anteiles aus Alkohol-Äther. Es bildete ein tiefgelbes Krystallpulver vom Smp. 134,5—136°, das zur Analyse im Hochvakuum bei 40° getrocknet wurde.

3,682 mg Subst. gaben 7,929 mg CO₂ und 2,211 mg H₂O

C₂₄H₃₂O₇N₄ Ber. C 59,00 H 6,60%

Gef. „ 58,77 „ 6,72%

b) Reduktion mit Raney-Nickel:

2,39 g 6-Chlor-cyclopentadeceno-2,3-pyridin wurden mit Raney-Nickel-Katalysator aus 5,0 g Legierung in 70 cm³ Feinsprit, in welchem 2,0 g Natrium gelöst worden waren, in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff (Ber. 186 cm³ (0°, 760 mm); Gef. 212 cm³ einschliesslich der vom Katalysator aufgenommenen Menge) filtrierte man die Lösung vom Nickel ab und schüttelte die Base nach Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf auf übliche Weise mit Äther aus. Das erhaltene fast farblose Öl (2,15 g) gab mit 2,0 g Pikrinsäure in 15 cm³ Methanol sofort ein Pikrat, welches schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus 125 cm³ absolutem Alkohol rein war. Die Ausbeute betrug 3,65 g eines Produktes vom Smp. 137—138°. Durch das Zersetzen des Pikrates erhielten wir 1,96 g (93% der Theorie) des reinen freien Cyclopentadeceno-2,3-pyridins als farbloses Öl von sehr schwachem spezifischem Geruch. Zur Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Konstanten wurde zweimal in einem Kragenkolben fraktioniert destilliert, wobei die Base bei 0,007 mm und 125—127° Ölbadtemperatur übergang. Sie zeigte folgende Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0,9726; n_D^{20} = 1,5246; n_D^{20} = 1,5282; n_D^{20} = 1,5373; n_D^{20} = 1,5447$$

Über die Molekularrefraktion und das Absorptionsspektrum im U.V. vergleiche nachstehende 3. Mitteilung¹⁾.

3,656 mg Subst. gaben 11,165 mg CO₂ und 3,723 mg H₂O

4,255 mg Subst. gaben 0,208 cm³ N₂ (17°, 731 mm)

C₁₈H₂₉N Ber. C 83,33 H 11,27 N 5,40%
 Gef. „ 83,34 „ 11,40 „ 5,53%

Das Pikrolonat der Base krystallisierte aus Alkohol-Äther in gelben Prismen vom Smp. 158—159°, die zur Analyse im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden.

3,853 mg Subst. gaben 9,062 mg CO₂ und 2,452 mg H₂O

C₂₈H₃₇O₅N₅ Ber. C 64,22 H 7,12%
 Gef. „ 64,18 „ 7,12%

cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidin (X).

300 mg Cyclopentadeceno-2,3-pyridin schüttelte man in 4 cm³ Eisessig in Wasserstoffatmosphäre mit einem Katalysator aus 100 mg vorhydriertem Platinoxid. Nachdem 3 Mol Wasserstoff (Ber. 78 cm³ (0°, 760 mm); Gef. 80 cm³) aufgenommen worden waren, wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Natriumhydroxyd gesättigt. Die mit Äther ausgeschüttelten, kaum riechenden Basen wogen 300 mg.

Aus 50 mg des öligen Produktes konnten mit 50 mg Pikrolonsäure in 3 cm³ Alkohol 85 mg des Pikrolonates des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins erhalten werden, welches bei 172—173° schmolz. Die gelben Prismen wurden zur Analyse aus Methanol umgelöst und im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,756 mg Subst. gaben 8,737 mg CO₂ und 2,746 mg H₂O

C₂₈H₄₃O₅N₅ Ber. C 63,49 H 8,18%
 Gef. „ 63,48 „ 8,18%

Aus 50 mg der öligen Base und 45 mg Pikrinsäure wurden in 1 cm³ Methanol 80 mg des Pikrates des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins vom Smp. 193,5—195° erhalten. Nach Umlösen aus Methanol bildete die Verbindung grosse, gelbe Prismen vom Smp. 194—195°, die mit dem früher durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhaltenen Pikrat der cis-Base keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

trans-Cyclopentadecano-2,3-piperidin (XI).

850 mg Cyclopentadeceno-2,3-pyridin wurden in 110 cm³ siedendem, absolutem Alkohol mit 8,0 g Natrium reduziert. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen war, destillierte man aus der angesäuerten Lösung den Alkohol mit Wasserdampf ab und isolierte die Basen auf übliche Weise. Das erhaltene farblose Öl (850 mg), welches ein Gemisch des cis- und trans-Cyclopentadecano-2,3-piperidins darstellte, zeigte einen schwachen spezifischen Geruch.

Aus 800 mg des Öles konnten mit 800 mg Pikrolonsäure in 40 cm³ Methanol 1040 mg eines bei 190—197° schmelzenden Pikrolonates erhalten werden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 200—201° schmolz (920 mg). Die orangegelben Prismen wurden zur Analyse noch einmal aus Benzol und zweimal aus Methanol umgelöst und bei 50° im Hochvakuum getrocknet, wobei der Schmelzpunkt auf 202—203° stieg. Das so erhaltene Pikrolonat des trans-Cyclopentadecano-2,3-piperidins gab mit dem Pikrolonat der cis-Base eine Schmelzpunktserniedrigung.

3,728 mg Subst. gaben 8,672 mg CO₂ und 2,716 mg H₂O

C₂₈H₄₃O₅N₅ Ber. C 63,49 H 8,18%
 Gef. „ 63,48 „ 8,15%

50 mg des öligen Basengemisches gaben mit 45 mg Pikrinsäure in 1 cm³ Alkohol nach längerem Stehen 45 mg eines Pikrates, das sehr unscharf bei 174—188° schmolz. Nach dreimaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther erhielt man ein bei 193—194° schmel-

¹⁾ Helv. 28, 1684 (1945).

zendes Pikrat des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins, welches mit dem früher beschriebenen Pikrat der cis-Base keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Das Pikrat des trans-Cyclopentadecano-2,3-piperidins ist sehr löslich und konnte erst aus der über das Pikrolonat gereinigten trans-Base erhalten werden. 100 mg des gereinigten Produktes gaben mit 90 mg Pikrinsäure in einem Gemisch von 2 cm³ Methanol und zwei Tropfen Wasser 150 mg eines bei 130—132° schmelzenden Pikrates. Nach einmaligem Umlösen aus Methanol-Wasser zeigten die langen, tiefgelben Nadeln einen konstanten Smp. von 136—137° und gaben eine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Pikrat des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins. Zur Analyse wurde noch einmal aus Methanol umkrystallisiert und bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 8,092 mg CO₂ und 2,636 mg H₂O

C₂₄H₃₈O₇N₄ Ber. C 58,28 H 7,74%
Gef. „ 58,30 „ 7,77%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

215. Cycloalkeno-pyridine.

(3. Mitteilung¹)

Pyrindan und Bz-Tetrahydro-chinolin

von V. Prelog und S. Szpilfogel.

(31. X. 45.)

Während das Cyclopentadeceno-2,3-pyridin nach dem zur Synthese des Cyclohepteno-2,3-pyridins²) verwendeten Verfahren nicht vorteilhaft erhalten werden konnte¹), liessen sich die beiden niedrigeren Homologen der letztgenannten Verbindung — das Pyrindan (Cyclopenteno-2,3-pyridin Va) und das Bz-Tetrahydro-chinolin (Cyclohexeno-2,3-pyridin Vb) — nach dem gleichen Verfahren in guter Ausbeute herstellen.

Die als Ausgangsprodukte benötigten 2-Amino-cycloalken-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia und b) wurden durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester erhalten³).

In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren der homologen 2-Amino-cycloalken-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia—c) in alkoholischer Lösung dargestellt, welche mit der diesen Verbindungen zugesprochenen Enamin-Struktur im Einklang stehen⁴).

¹) 2. Mitt. Helv. **28**, 1677 (1945).

²) V. Prelog und W. Hinden, Helv. **27**, 1854 (1944).

³) W. Dieckmann, A. **317**, 58, 100 (1901); vgl. auch Soc. **1938**, 1183.

⁴) Vgl. z. B. die von Buu-Hoi und P. Cagniant gemessenen Absorptionsspektren der Enolate von Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester, Bl. [5] **10**, 255 (1943). Über die Ketimid-Enamid-Tautomerie vgl. W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 5. Aufl., Leipzig 1944, Bd. I, 236.