

81. Über die Reaktion der 3-Acyl-1,5-dibrom-pentane mit Ammoniak

von V. Prelog, W. Bauer †, G. H. Cookson und Gunnel Westöö.

(1. II. 51.)

Vor längerer Zeit haben wir das 3-Acetyl-1,5-dibrom-pentan (I) mit Ammoniak umgesetzt mit der Absicht, auf diesem Wege die ungesättigte Base II, $C_7H_{11}N$, herzustellen. Tatsächlich lieferte die Reaktion eine ungesättigte Base von der erwarteten Zusammensetzung, es liess sich aber leicht zeigen, dass sie nicht die Konstitution II besitzen kann.

Die erhaltene ungesättigte Base $C_7H_{11}N$ ging bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Feinsprit in eine gesättigte Base $C_7H_{13}N$ über, die stark verschieden von dem bekannten 7-Methyl-1-aza-bicyclo-[1,2,2]-heptan (III)¹⁾ war, welches entstehen müsste, wenn die ungesättigte Base die Formel II hätte. Durch die Bildung eines N-Benzoyl-Derivates konnte weiter gezeigt werden, dass die gesättigte und somit bicyclische Base $C_7H_{13}N$ ein sekundäres Stickstoff-Atom enthält. Daraus lässt sich schliessen, dass sich bei der Umsetzung von 3-Acetyl-1,5-dibrom-pentan mit Ammoniak ein Kohlenstoff-Ring gebildet hat. Diese unerwartete Tatsache schien uns eine etwas eingehendere Beschäftigung mit den beiden erwähnten Basen zu rechtfertigen.

Auf Grund ihrer Entstehungsweise und Eigenschaften kommen für die ungesättigte Base $C_7H_{11}N$ besonders die Formeln V und VI, bzw. VIa, in Frage. Analog zur Bildung von 2-Methyl-pyrrolin aus γ -Aceto-propyl-bromid und Ammoniak²⁾ kann man annehmen, dass das 3-Acetyl-1,5-dibrom-pentan unter Einwirkung von Ammoniak nicht in ein Piperidin-Derivat übergeht wie die meisten anderen 1,5-Dibrom-pentan-Derivate, sondern dass es zuerst das Δ^1 -3-(β -Brom-äthyl)-2-methyl-pyrrolin (IV)³⁾ als Zwischenprodukt gibt. Dieses kann nicht am Stickstoff intramolekular alkyliert werden, da dabei ein Produkt mit der Doppelbindung am Brückenkopf entstehen würde (Bredt'sche Regel⁴⁾). Statt dessen findet unter Einwirkung der an-

¹⁾ V. Prelog, E. Cerkovnikov & S. Heimbach, Collection trav. chim. Tchecoslov. **10**, 409 (1938); V. Prelog, S. Heimbach & A. Režek, A. **545**, 236 (1940).

²⁾ R. Hielscher, B. **31**, 277 (1898).

³⁾ Die meisten analogen, bisher als Δ^2 -Pyrroline formulierten Verbindungen sind in Wirklichkeit sehr wahrscheinlich Δ^1 -Pyrroline. Vgl. darüber P. M. Maginnity & J. B. Cloke, Am. Soc. **73**, 49 (1951).

⁴⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung über die Bredt'sche Regel von F. S. Fawcett, Chem. Rev. **47**, 219 (1950).

wesenden Base die intramolekulare Alkylierung eines zur C=N-Gruppe α -ständigen Kohlenstoff-Atoms statt. Es könnte sich dabei a priori entweder eine Verbindung mit einem Fünfring V oder eine solche mit einem Dreiring VI bzw. VIa bilden. Die Entscheidung zwischen diesen

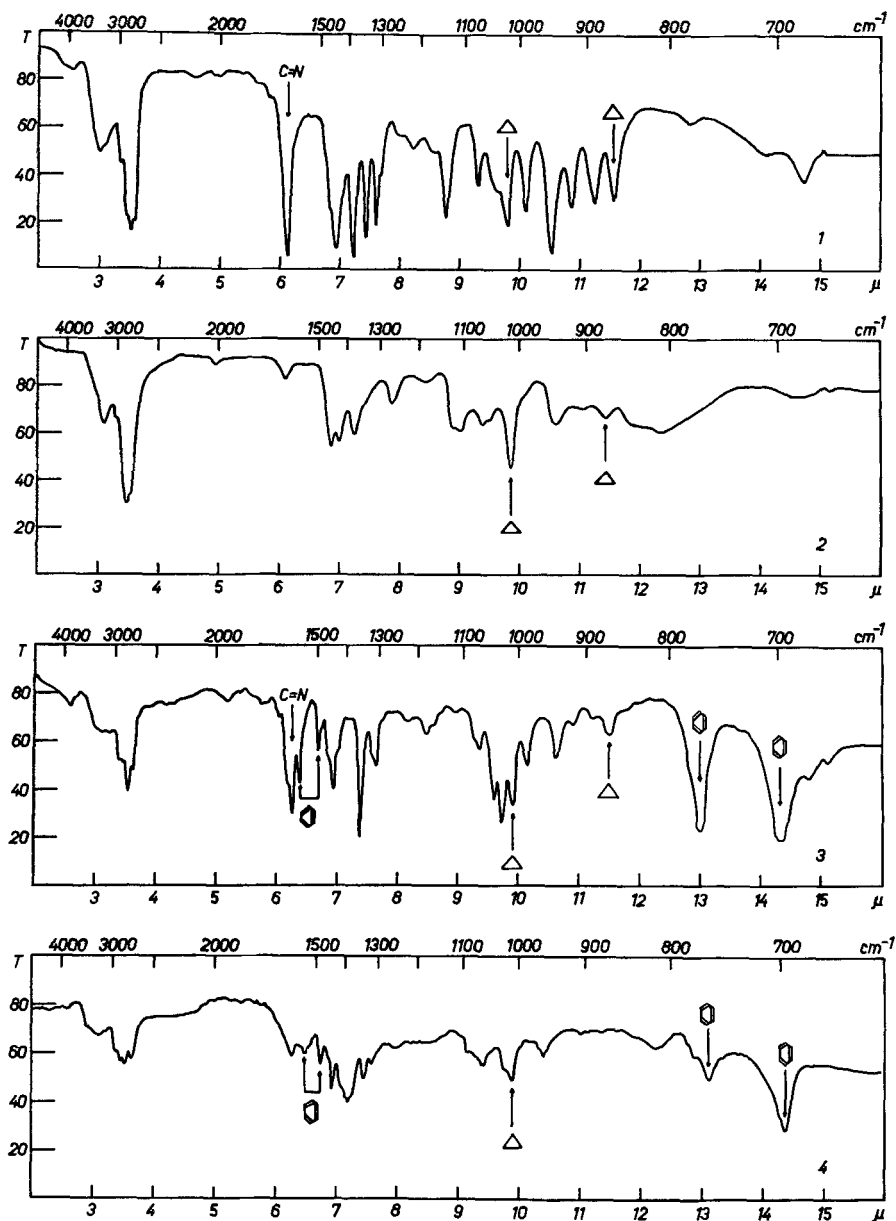
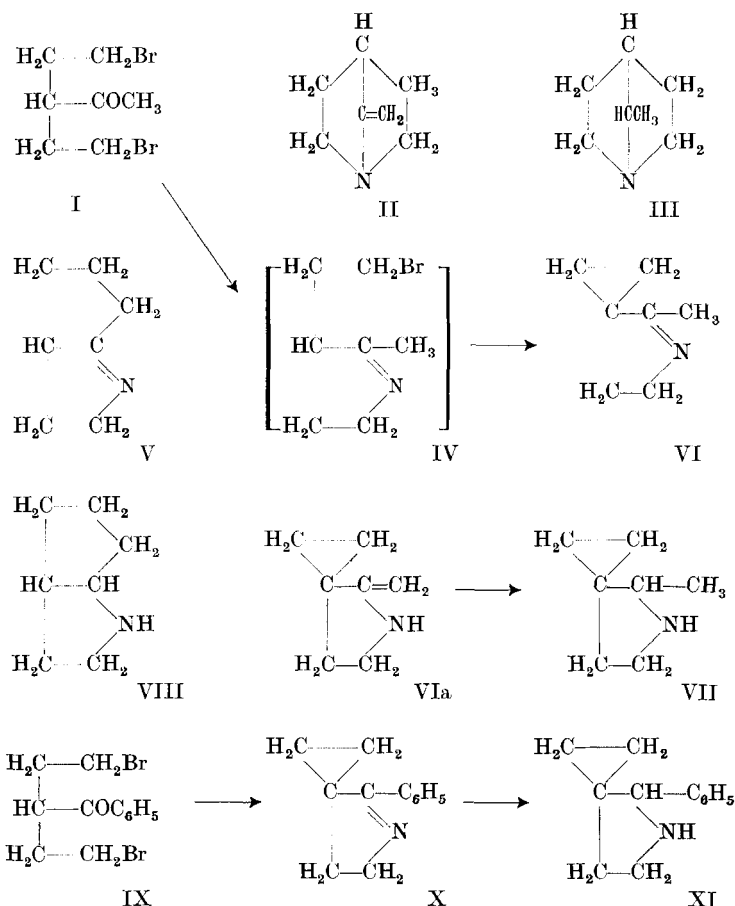


Fig. 1.

beiden Möglichkeiten liess sich besonders mit Hilfe von IR.-Spektren treffen. Sowohl die ungesättigte Base $C_7H_{11}N$ als auch die gesättigte Base $C_7H_{13}N$ zeigen die für Cyclopropan-Derivate charakteristische Absorption bei etwa $9,9\mu^1$ (vgl. Fig. 1, Kurven 1 und 2). Darüber hinaus geben die beiden Basen bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd nach *Kuhn-Roth* etwa 0,5 Mol Essigsäure, was auf die Anwesenheit einer CH_3-C -Gruppe hinweist. Die ungesättigte Base $C_7H_{11}N$ besitzt demnach sehr wahrscheinlich die Formel VI bzw. VIa und die gesättigte Base die entsprechende Formel VII²). Für die in der Formel VI, die wir bevorzugen, angenommene Lage der Doppelbindung spricht die Anwesenheit einer starken $C=N$ -Bande bei etwa $6,2\mu$ im



¹) Vgl. *J. M. Derfer, E. F. Pickett & C. E. Boord, Am. Soc.* **71**, 2483 (1949).

²) Die Synthese eines der beiden theoretisch möglichen, stereo-isomeren 2,3-Cyclopentano-pyrrolidine VIII (*V. Prelog & S. Szpilfogel, Helv.* **28**, 178 [1945]) führte zu einer Verbindung, welche stark verschieden von der gesättigten Base $C_7H_{13}N$ ist.

IR.-Spektrum sowie ihre verhältnismässig schwache Basizität. Der pK_A -Wert in 80-proz. Methyl-cellosolve beträgt 7,11¹⁾.

Die Bildung eines Kohlenstoff-Dreirings statt eines Fünfrings bei der intramolekularen C-Alkylierung ist nicht ohne Analogie. Aus γ -Aceto-propyl-bromid entsteht unter Einwirkung von Basen nicht das Cyclopentanon, sondern das Acetyl-cyclopropan²⁾, und ebenso gibt das 8-Brom-menthanon-(2) das Carvon und nicht den Campher³⁾. Die Reaktionsbedingungen, bei welchen der Ringschluss erfolgt — d. h. das Erhitzen mit Ammoniak als Protonenacceptor — sind dagegen ungewöhnlich.

Es ist noch zu erwähnen, dass die ungesättigte Base $C_7H_{11}N$ im UV. eine schwache Bande zeigt, welche wohl auf eine Konjugation zwischen dem Dreiring und der $C=N$ -Gruppe zurückzuführen ist (vgl. Fig. 2, Kurve 1⁴⁾). Die gesättigte Base $C_7H_{13}N$ absorbiert dagegen nicht im nahen UV.

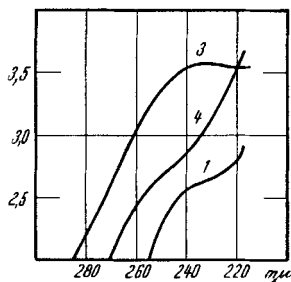


Fig. 2.

In einem früheren Stadium der Untersuchung haben wir versucht, die gesättigte Base $C_7H_{13}N$ durch erschöpfende Methylierung abzubauen. Wir erhielten dabei leicht eine ungesättigte Des-base $C_9H_{17}N$, welche bei der katalytischen Hydrierung eine gesättigte Base $C_9H_{19}N$ lieferte. Es gelang uns jedoch nicht diese letztere weiter durch Wiederholung der erschöpfenden Methylierung in eine stickstofffreie Verbindung überzuführen.

Die Umsetzung von 3-Benzoyl-1,5-dibrom-pentan (IX) mit Ammoniak führte zu analogen Ergebnissen, wie diejenige des 3-Acetyl-1,5-dibrom-pentans. Es bildete sich dabei eine bicyclische, ungesättigte Base $C_{12}H_{13}N$, die bei der katalytischen Hydrierung in eine gesättigte Base $C_{12}H_{15}N$ überging. Wir schreiben diesen Verbindungen

¹⁾ Über die Dissoziationskonstanten von Pyrrolinen vgl. D. F. Starr, H. Bulbrook & R. M. Hixon, Am. Soc. **54**, 3971 (1932).

²⁾ M. Idzkowska & E. Wagner, C. **1898**, II, 474.

³⁾ A. Baeyer, B. **27**, 1919 (1894).

⁴⁾ Vgl. I. M. Klotz, Am. Soc. **66**, 88 (1944), sowie M. T. Rogers, Am. Soc. **69**, 2544 (1947).

dungen die Formeln X bzw. XI zu. Im IR.-Absorptionsspektrum der erwähnten Basen (Fig. 1, Kurven 3 und 4) findet man ebenfalls die für die Cyclopropan-Derivate charakteristische Bande bei $9,9\mu$, die ungesättigte Base zeigt darüber hinaus die $C=N$ -Bande bei $6,2\mu$. Erwähnenswert ist das UV.-Spektrum der ungesättigten Base (Fig. 2, Kurve 3), welche eine für eine Verbindung mit dem Chromophor $C_6H_5C=N$ auffallend kurzwellige Absorptionsbande zeigt. An Modellen kann man sehen, dass der Phenyl-Kern in der erwähnten Verbindung nicht mit der $C=N$ -Gruppe in einer Ebene liegen kann. Die vorhandene relativ schwache Bande bei $240 m\mu$ ist also wahrscheinlich hauptsächlich auf eine Konjugation des Cyclopropyl-Restes mit der $C=N$ -Gruppe zurückzuführen. Im UV.-Spektrum der gesättigten Base (Fig. 2, Kurve 4) ist dagegen nur noch die schwache Absorptionsbande des aromatischen Systems vorhanden.

Die für die vorliegende Untersuchung benötigten 3-Acyl-1,5-dibrom-pentane I und IX wurden aus den bekannten 4-Acyl-tetrahydro-pyranen durch Erhitzen auf 110° im Einschlussrohr mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten. Die 4-Acyl-tetrahydro-pyrane liessen sich leicht durch Umsetzung des Tetrahydro-pyran-carbonsäure-(4)-chlorids mit Dimethyl-, bzw. Diphenyl-cadmium gewinnen¹⁾.

Wir danken Hrn. Dr. Hs. H. Günthard für die Aufnahme und Diskussion der IR.-Absorptionsspektren.

Experimenteller Teil²⁾.

2-Methyl-3-spiro-cyclopropano- Δ^1 -pyrrolin (VI)³⁾. 8,0 g 4-Acetyl-tetrahydro-pyran⁴⁾ wurden im Einschlussrohr $2\frac{1}{4}$ Stunden mit 100 g 66-proz. Bromwasserstoffsäure auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrockneten Benzolauszüge gaben bei der Destillation 10,3 g einer dunkel gefärbten öligen Fraktion vom Sdp._{0,1 mm} $97-98^\circ$, die sofort weiter verarbeitet wurde.

10,3 g des rohen 3-Acetyl-1,5-dibrom-pentans (I) erhitzte man im Einschlussrohr 3 Stunden mit 75 cm³ 20-proz. methanolischem Ammoniak auf 110° . Das Methanol wurde darauf abdestilliert, der Rückstand mit 15 cm³ 50-proz. Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Destillation der mit Kaliumhydroxyd getrock-

¹⁾ V. Prelog und Mitarbeiter, Collect. trav. chim. Tchécoslov. **10**, 399 (1938), sowie A. **545**, 247 (1940) stellten die 4-Acyl-tetrahydro-pyrane aus dem Säurechlorid mit Zinkalkyl-halogenid her, während H. R. Henze & R. L. McKee, Am. Soc. **64**, 1672 (1942), sowie G. H. Harnest & A. Burger, ibid. **65**, 370 (1943), dafür die Reaktion von 4-Cyan-tetrahydro-pyran mit den Grignard'schen Verbindungen verwendeten.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in Cyclohexan-Lösung mit dem Beckman-Spektrophotometer gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Substanz mit dem Baird-Spektrographen aufgenommen.

³⁾ Zur Nomenklatur vgl. R. Stelzner, Literaturregister der organischen Chemie, Bd. 3, Berlin 1921, S. 46.

⁴⁾ Vgl. V. Prelog, E. Cerkovnikov & S. Heimbach, Collection trav. chim. Tchécoslov. **10**, 402 (1938); H. R. Henze & R. L. McKee, Am. Soc. **64**, 1672 (1942); G. H. Harnest & A. Burger, ibid. **65**, 370 (1943).

neten ätherischen Auszüge ergab 2,0 g (39% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp. 10 mm 57°. Zur Analyse wurde mit einer *Craig*-Mikrokolonne rektifiziert.

11,497 mg Subst. gaben 1,274 cm³ N₂ (21°, 760 mm)

C₇H₁₁N Ber. N 12,84% Gef. N 12,87%

Das UV.-Absorptionsspektrum siehe Figur 2, Kurve 1; das IR.-Absorptionsspektrum Figur 1, Kurve 1. pK_A in 80-proz. Methylcellosolve: 7,11.

C-Methyl-Bestimmung nach *Kuhn-Roth*:

9,550 mg Subst. verbrauchten 3,849 cm³ KOH 0,01-n.

Gef. 0,44 Äquiv. CH₃COOH

Das Pikrat schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 180–182°.

30,111 mg Subst. gaben 51,2 mg CO₂ und 11,6 mg H₂O

3,869 mg Subst. gaben 0,573 cm³ N₂ (23°, 754 mm)

C₁₃H₁₄O₇N₄ Ber. C 46,15 H 4,17 N 16,56%

Gef. „ 46,40 „ 4,31 „ 16,88%

Das Pikrolonat kristallisierte aus Alkohol in gelben Täfelchen vom Smp. 197–198°.

3,043 mg Subst. gaben 0,814 cm³ N₂ (23,5°, 755 mm)

C₁₇H₁₉O₅N₅ Ber. N 18,76% Gef. N 18,46%

2-Methyl-3-spiro-cyclopropano-pyrrolidin (VII). 4,14 g der ungesättigten Base VI hydrierte man in methanolischer Lösung mit einem vorhydrierten Katalysator aus 0,2 g Platinoxid, wobei im Laufe von etwa 5 Stunden 842 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm; ber. 850 cm³) aufgenommen wurden. Das nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Hydrierungsprodukt ging bei 750 mm zwischen 142–144° über. n_D²⁵ = 1,4612; d₄²⁵ = 0,8991; M_D = 33,97.

3,476 mg Subst. gaben 9,628 mg CO₂ und 3,628 mg H₂O

6,107 mg Subst. gaben 0,661 cm³ N₂ (23°, 753 mm)

9,254 mg Subst. gaben 1,994 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₇H₁₃N Ber. C 75,61 H 11,79 N 12,60 akt. H⁺ 0,90%

Gef. „ 75,59 „ 11,68 „ 12,37 „ „ 0,93%

C-Methyl-Bestimmung nach *Kuhn-Roth*:

4,040 mg verbrauchten 1,944 cm³ 0,01-n. NaOH

Gef. 0,53 Äquiv. CH₃COOH

Das IR.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 1, Kurve 2.

Das Pikrat wurde zuerst aus Methanol und dann aus Benzol umgelöst, Smp. 136 bis 136,5°.

21,624 mg Subst. gaben 36,5 mg CO₂ und 9,1 mg H₂O

C₁₃H₁₆O₇N₄ Ber. C 45,88 H 4,74% Gef. C 46,06 H 4,71%

Das Pikrolonat schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 242–242,5°.

3,545 mg Subst. gaben 0,574 cm³ N₂ (19°, 753 mm)

C₁₇H₂₁O₅N₅ Ber. N 18,66% Gef. N 18,73%

Das N-Benzoyl-Derivat wurde aus 1,04 g Base, 1,48 g Benzoylchlorid und überschüssigem Pyridin durch kurzes Erhitzen auf 100° hergestellt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden die neutralen Anteile in Petroläther-Benzol-Lösung an 20 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Das Amid kam in den ersten Eluatn als farbloses Öl und wurde zur Analyse im Hochvakuum destilliert.

3,440 mg Subst. gaben 9,817 mg CO₂ und 2,394 mg H₂O

C₁₄H₁₇ON Ber. C 78,10 H 7,96% Gef. C 77,88 H 7,79%

Versuche zur erschöpfenden Methylierung von 2-Methyl-3-spiro-cyclopropano-pyrrolidin. 1,2 g der gesättigten Base in 3 cm³ Methanol wurden mit 4,7 g

Methyljodid in 6 cm³ Methanol versetzt und 1 Stunde stehengelassen. Die Lösung wurde darauf mit einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxyd (aus 11,2 g Silbernitrat) in Methanol über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrats im Vakuum zersetzte man die zurückgebliebene quaternäre Ammoniumbase im Vakuum. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und rektifiziert. Es wurden auf diese Weise 0,6 g einer farblosen Base vom Sdp._{20 mm} 54–60° gewonnen.

0,43 g der ungesättigten Base wurden in Methanol mit einem vorhydrierten Katalysator aus 0,12 g Platinoxid hydriert. In 1/2 Stunde wurden 67,5 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm), ber. 69,0) aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt destillierte als farbloses Öl vom Sdp._{751 mm} 150° über. Zur Charakterisierung wurden kristalline Salze hergestellt.

Das Pikrat kristallisierte aus Alkohol in sechseckigen Plättchen vom Smp. 144,5 bis 145°.

20,507 mg Subst. gaben 36,6 mg CO₂ und 11,1 mg H₂O

C₁₅H₂₂O₇N₄ Ber. C 48,64 H 5,99% Gef. C 48,71 H 6,06%

Das Pikrolonat schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 160–160,5°.

4,189 mg Subst. gaben 0,637 cm³ N₂ (22°, 758 mm)

C₁₉H₂₇O₅N₅ Ber. N 17,27% Gef. N 17,54%

Die gesättigte Base ging mit Methyljodid in Äther in ein farbloses kristallines Jodmethylat über. Dieses letztere gab jedoch bei der Destillation mit 50-proz. Kalilauge nur Spuren von neutralen Reaktionsprodukten.

4-Benzoyl-tetrahydro-pyran¹⁾. Aus 10,0 g Tetrahydro-pyran-carbonsäure(-4) wurde auf übliche Weise das Chlorid hergestellt und in Benzol mit Diphenyl-cadmium umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene neutrale Anteile gaben 11,7 g einer farblosen Fraktion, Sdp._{0,25 mm} 105–114°, aus welcher durch Kristallisation aus Methanol bei niedriger Temperatur 7,1 g farblose Blättchen vom Smp. 57–58° gewonnen werden konnten.

3,710 mg Subst. gaben 10,282 mg CO₂ und 2,478 mg H₂O

C₁₂H₁₄O₂ Ber. C 75,76 H 7,42% Gef. C 75,63 H 7,47%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons kristallisierte aus Essigester in orangen Täfelchen vom Smp. 189–192° (nach vorherigem Sintern bei 174°).

3,730 mg Subst. gaben 8,001 mg CO₂ und 1,640 mg H₂O

C₁₈H₁₈O₅N₄ Ber. C 58,37 H 4,90% Gef. C 58,53 H 4,93%

Als Nebenprodukt wurden aus den Mutterlaugen des Ketons durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd 0,30 g einer aus Alkohol in farblosen Blättchen kristallisierenden Verbindung vom Smp. 185° erhalten, deren Analyse zeigte, dass es sich um das Diphenyl-tetrahydro-pyranyl-(4)carbinol handelt.

3,705 mg Subst. gaben 10,917 mg CO₂ und 2,520 mg H₂O

C₁₈H₂₀O₂ Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,41 H 7,61%

2-Phenyl-3-spiro-cyclopropano-Δ¹-pyrrolin (X). 7,1 g 4-Benzoyl-tetrahydro-pyran wurden mit 120 g 66-proz. Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr etwa 2 1/2 Stunden auf 120° erhitzt. Das ausgeschiedene ölige Reaktionsprodukt extrahierte man mit Benzol. Das dunkelgefärbte Öl, welches nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen Benzolauszüge zurückblieb (12,2 g) wurde ohne weitere Reinigung mit methanolischem Ammoniak umgesetzt.

3,0 g des rohen 3-Benzoyl-1,5-dibrom-pentans (IX) in 45 cm³ Methanol mischte man gut mit 15 cm³ bei 0° gesättigtem methanolischem Ammoniak. Das Gemisch wurde im Einschlussrohr 5 Stunden auf 130° erhitzt.

¹⁾ Vgl. Am. Soc. **64**, 1672 (1942).

Nach dem Abdestillieren des Methanols trennte man die neutralen Anteile von den Basen ab, welche im Vakuum destilliert wurden. Es wurden dabei 0,34 g einer Fraktion vom Sdp. $_{15\text{ mm}}$ 155–170° und 0,53 g eines viskosen Öls vom Sdp. $_{1\text{ mm}}$ 155–165° gewonnen. Aus der niedriger siedenden Fraktion wurden 0,49 g eines in gelben Plättchen kristallisierenden Pikrates vom Smp. 154–156° erhalten, welche nach Umlösen aus Alkohol bei 155–157° schmolzen.

3,720 mg Subst. gaben 7,393 mg CO₂ und 1,302 mg H₂O

2,989 mg Subst. gaben 0,390 cm³ N₂ (24°, 725 mm)

C₁₈H₁₆O₇N₄ Ber. C 53,99 H 4,03 N 14,00%

Gef. „ 54,24 „ 3,92 „ 14,30%

Es liegt demnach das Pikrat des 2-Phenyl-3-spiro-cyclopropano-4¹-pyrrolins vor.

Die aus dem Pikrat mit Lithiumhydroxyd regenerierte ölige freie Base wurde zur Analyse in einem Kragenkölbchen destilliert, Sdp. $_{0,5\text{ mm}}$ 80°.

3,831 mg Subst. gaben 11,783 mg CO₂ und 2,560 mg H₂O

4,580 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N₂ (18°, 720 mm)

C₁₂H₁₃N Ber. C 84,17 H 7,65 N 8,18%

Gef. „ 83,94 „ 7,48 „ 8,30%

UV.-Absorptionsspektrum siehe Figur 2, Kurve 3; IR.-Absorptionsspektrum Figur 1, Kurve 3.

Das höher siedende Nebenprodukt wurde zur Analyse im Kragenkölbchen rektifiziert. Es liessen sich daraus weder mit Pikrinsäure, noch mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazon kristalline Derivate erhalten.

2,980 mg Subst. gaben 8,348 mg CO₂ und 2,102 mg H₂O

3,568 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N₂ (17°, 720 mm)

C₁₂H₁₅ON Ber. C 76,16 H 7,99 N 7,40%

Gef. „ 76,45 „ 7,89 „ 7,81%

2-Phenyl-3-spiro-cyclopropano-pyrrolidin (XI). 123 mg der ungesättigten Base nahmen bei der Hydrierung mit einem vorhydrierten Katalysator aus 30 mg Platin-oxyd in 2½ Stunden die theoretische Menge Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt destillierte bei 0,1 mm bei 80° und wurde in das Pikrat übergeführt. Orangefarbige Blättchen aus stark verdünntem Methanol, Smp. 153,5–154,5°.

3,782 mg Subst. gaben 7,443 mg CO₂ und 1,501 mg H₂O

3,090 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

C₁₈H₁₈O₇N₄ Ber. C 53,73 H 4,51 N 13,93%

Gef. „ 53,71 „ 4,50 „ 14,01%

Das UV.-Absorptionsspektrum der freien Base siehe Figur 2, Kurve 4; das IR.-Absorptionsspektrum Figur 1, Kurve 4.

Aus einem Tropfen der freien Base wurde durch Erhitzen zum Sieden mit etwas Acetanhydrid das N-Acetyl-Derivat hergestellt. Das farblose kristalline Reaktionsprodukt wurde zur Analyse aus sehr verdünntem Methanol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert, Smp. 132–134°.

3,584 mg Subst. gaben 10,253 mg CO₂ und 2,544 mg H₂O

3,964 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (20°, 722 mm)

C₁₄H₁₇ON Ber. C 78,10 H 7,96 N 6,51%

Gef. „ 78,07 „ 7,94 „ 6,70%

Die Analysen wurden teilweise in Zagreb von Frau N. Cerkovnikov und teilweise in Zürich von Herrn S. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

3-Acyl-1,5-dibrom-pentane I und IX geben durch Erhitzen mit methanolischem Ammoniak auf 110° sauerstofffreie bicyclische, ungesättigte Basen, welchen auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften die Konstitution VI bzw. X zugeschrieben werden konnte.

Das spirocyclische, einen Cyclopropan-Ring enthaltende System in diesen letzteren Verbindungen bildet sich mit bemerkenswerter Leichtigkeit.

Organisch-chemische Laboratorien
der Technischen Fakultät, Universität Zagreb,
und der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

82. Über die dem L-Tyrosin und L-3,5-Dijod-tyrosin homologen β -Aminosäuren:

L- β -Amino- γ -(p-oxyphenyl)-buttersäure und L- β -Amino- γ -(3,5-dijod-4-oxyphenyl)-buttersäure

von K. Balenović, V. Thaller und L. Filipović.

(I. II. 51.)

Während bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acylamino-säurechloride (z. B. Hippursäure-chlorid) keine Diazoketone entstehen¹⁾, geben die leicht zugänglichen Phtalimido-säurechloride²⁾ in guter Ausbeute die entsprechenden Phtalimido- α -diazoketone³⁾, welche als Ausgangsmaterial zur Herstellung der homologen Aminosäuren dienen können.

Ausgehend von L-Tyrosin haben wir auf diesem Wege die homologe β -Aminosäure bereitet. Als Ausgangsmaterial diente das O-Methyl-N-phtalyl-L-tyrosin-hydrat⁴⁾ (I), dessen Säurechlorid II das entsprechende Diazoketon III lieferte. Aus diesem konnten wir nach Arndt-Eistert⁵⁾ den Methylester der β -Aminosäure IV in 70-proz. Ausbeute herstellen. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstand

¹⁾ P. Karrer & G. Bussmann, Helv. **24**, 645 (1941).

²⁾ Vgl. E. Drechsel, J. pr. [2] **27**, 418 (1883); L. Reese, A. **242**, 1 (1887); S. Gabriel, B. **40**, 2647 (1907).

³⁾ K. Balenović, Exper. **3**, 369 (1947).

⁴⁾ V. Thaller, L. Filipović & K. Balenović, Arhiv za Kemiju **20**, 68 (1948).

⁵⁾ Vgl. zum Beispiel W. E. Bachmann & W. S. Struve in R. Adams, Organic Reactions, **1**, 38-62 (1942).