181. Photoreaktionen von Iminiumsalzen mit Methanol und mit Formamid[1])

von **W. Dörscheln, H. Tiefenthaler, H. Göth, P. Cerutti[2]) und H. Schmid**

(4. VII. 67)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Photoaddition von Methanol an die C,N-Doppelbindung von Indoleninen, Indoleniniumsalzen [2], von Acridinen und Acridiniumsalzen [3] haben wir nun auch einfache Iminiumsalze untersucht.

Die in Tabelle 1 aufgeführten, meist bicyclischen Iminiumsalze **1–7** (vornehmlich die Perchlorate) hat man in $1–1{,}6 \times 10^{-2}$ M Lösung in Methanol bei Gegenwart von 14 Mol-% Benzophenon während 3–24 Std. mit einer Hg-Niederdrucklampe unter Argonatmosphäre bei Zimmertemperatur bestrahlt. Die Photolyselösungen wurden chromatographisch aufgearbeitet und die in zum Teil recht guten chemischen Ausbeuten (s. Tab. 2) isolierten C-Hydroxymethylierungsprodukte **8–14**, alles β-Aminoalkohole, in ihrer Konstitution durch IR.- und NMR.-Spektren, Analysen, sowie durch die Bereitung der O-Acetylderivate bestimmt (siehe exper. Teil). Die Massenspektren der Methanol-Additionsprodukte sind durch das praktisch alleinige Auftreten des $(M^+ - CH_2OH)$-Piks charakterisiert; einzig die Verbindung **13** zeigt noch Spitzen mittlerer Intensität bei kleineren Massenzahlen.

Obwohl bisher wenig Iminiumsalze untersucht worden sind, scheint der Schluss berechtigt, dass die unter Ausbildung einer C,C-Bindung verlaufende Methanoladdition von allgemeiner Natur ist[3]); sie besitzt in speziellen Fällen auch präparatives Interesse. Hinsichtlich des Bildungsmechanismus dieser Photoprodukte vgl. [1] [3]. Auch im Falle der Iminiumsalze ist der Sensibilisator notwendig; Sauerstoff ist auszuschliessen. Versuche mit gefiltertem Licht haben ergeben, dass die wirksame Wellenlänge bei ca. 250 nm liegt. Die Beständigkeit der Iminiumsalze in Methanol stellt eine Voraussetzung für einen relativ einheitlichen Reaktionsablauf dar; die freien Enamine liefern bei Belichtung in Methanol ein komplex zusammengesetztes Reaktionsgemisch.

Erwähnt sei noch, dass aus **1** durch Bestrahlung in methanolfreiem Essigsäuremethylester ebenfalls das Photoadditionsprodukt **8** (Ausbeute 19%) gebildet wird. Essigsäure-methylester liefert beim Bestrahlen in der Dampfphase unter anderem Methanol [6]. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Prozess auch in kondensierter Phase abläuft; das gebildete Methanol könnte dann mit dem Iminiumsalz reagieren. Daneben sind noch andere Reaktionswege denkbar.

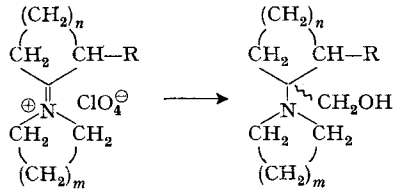
---

[1]) 8. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterocyclen; 7. Mitteilung siehe [1].

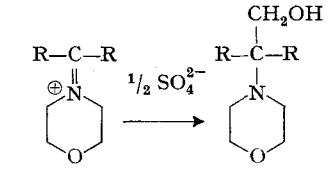
[2]) Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey 08540.

[3]) Über die Photoaddition primärer Alkohole an die C,N-Doppelbindungen SCHIFF'scher Basen wird von SHANNON, SILBERMAN und STERNHELL berichtet [4]. Papaverin reagiert photochemisch mit Methanol bzw. Äthanol zu Methyl-veratryl- bzw. Äthyl-veratryl-äther [5].

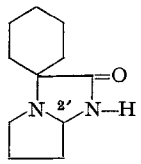
Formelschema



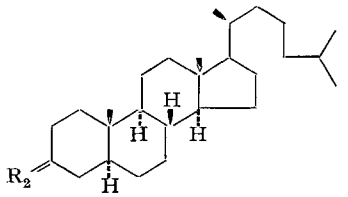
1 n = 3, m = 2, R = H — **8** (74,5%)
2 n = , m = 2, R = H — **9** (24,0%)
3 n = 4, m = 2, R = H — **10** (50%)
4 n = 2, m = 3, R = H — **11** (24%)
5 n = , m = 3, R = CH_3 — **12** (52%)



6 R = *n*-C_3H_7 — **13** (24,5%)



15 (17%)



7 R_2 =

14 R_2 = ∿CH_2OH, — ; (43%)

ELAD & ROKACH [7] haben kürzlich über die lichtinduzierte Addition von Formamid an Olefine berichtet, bei der Carboxamide resultieren. Aus diesem Grund haben wir auch einige orientierende Bestrahlungsversuche an Lösungen von Iminiumsalzen in Formamid ausgeführt. Aus dem Perchlorat **3** erhielt man bei Bestrahlung in $1{,}5 \times 10^{-2}$ M Lösung mit einem Hg-Hochdruckstrahler in 26% Ausbeute Cycloheptancarbonsäureamid. Das Chlorid von **7** lieferte in 9-proz. Ausbeute Cholestan-3β-carboxamid und in 7-proz. Ausbeute Cholestan-3α-carboxamid [8]; daneben entstand in 16-proz. Ausbeute das Reduktionsprodukt von **7**, nämlich 3β-(N-Pyrrolidino)-cholestan [9]. Aus dem Iminiumsalz **1** bildete sich in 17% Ausbeute das Lactam $C_{11}H_{18}ON_2$, **15**. Seine Struktur basiert auf folgenden Beobachtungen: Keine UV.-Absorption oberhalb 220 nm; Fünfring-Lactam-Bande im IR. bei 1700 cm^{-1} (KBr); breites Amid-NH Singulett im NMR. bei 7,3 ppm, Quartett des H-Atoms an C(2') bei 4,9 ppm. Die grosse chemische Verschiebung dieses Protons schliesst die alternative Anordnung –N–C(2)–C–NH– [10] aus. Massenspektrometrisch ist das Lactam durch einen starken Verlust von CHON aus dem Molekular-Ion gekennzeichnet. Beim Behandeln von **15** mit D_2O/Dioxan wird das Amid-H durch D ausgetauscht; eine dideuterierte Verbindung resultiert nicht.

Die Bildung der erwähnten Photoprodukte erfolgt offensichtlich auch über eine primäre Anlagerung von Formamid an die Iminium-Doppelbindung, wobei sich dann aber weitere Reaktionen anschliessen[4]).

[4]) Ein genaueres Studium dieser Reaktionen ist geplant.

GROSSMANN [11] hat kürzlich festgestellt, dass in einer Lösung von Formamid in Aceton bei Belichtung Oxamid, Cyanursäure, α-Hydroxyisobuttersäureamid und der Carbaminsäureester dieser Verbindung neben Isopropanol entstehen. Wir haben nun auch noch als weiteres Photoprodukt den Allophansäure-isopropylester auffinden können.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir sehr für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: Smp. auf Monoskop IV (unkorrigiert). – IR.: Angaben in cm^{-1}. Massenspektren an ATLAS CH-4; Direkteinlass; 70 eV; Angaben der Pike *m/e*. NMR.-Spektren in $CDCl_3$ bei 60 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan; *S* = Singulett, *M* = Multiplett. Farbreaktionen: Cer(IV)-sulfat-Reagens: Helv. *29*, 1853 (1946); *33*, 512 (1950); Kaliumjodoplatinat: Helv. *35*, 29 (1952). – Dünnschichtchromatogramme (DC) an Kieselgel G (MERCK) und Aluminiumoxid (MERCK). Lösungsmittelsysteme: A: Butanol/Eisessig/Wasser = 6/2/2; B: 96-proz. Äthanol/25-proz. Ammoniak = 8/2; C: Chloroform/95-proz. Äthanol = 8/1; D: Benzol/Methanol/Methylenchlorid 1/2/17. Präparative Chromatogramme an Kieselgel MERCK (0,05–0,2 mm) und an Alox WOELM (neutral, Akt. II). – Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 30°. – Kugelrohrdestillationen (KD) im Luftbad.

Bestrahlungen bei 25° mit 13,5 bis 14,4 Mol-% Benzophenon. Methanolanlagerungen mit Niederdrucklampe HANAU NK 6/20 unter Argon. Bezüglich Apparaturen vgl. [2]. Verfolgung des Umsatzes durch DC. Das Methanol stammte von MERCK, das Formamid wurde im Vakuum destilliert und über Molekularsieben aufbewahrt.

1. Iminiumsalze. – Die *Iminiumperchlorate* wurden aus den entsprechenden Enaminen hergestellt und aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Die Salze zeigen mit Cer(IV)-sulfat-Kaliumjodoplatinat eine blaugraue Farbreaktion und im IR. die $>\overset{\oplus}{N}{=}C\!\!\swarrow$-Bande mittlerer Intensität bei 1644–1706. Die Salze wurden ferner durch Analysen sowie durch Smp. und Rf-Werte charakterisiert (Tab. 1).

N-(3-Cholestanyliden)-pyrrolidiniumchlorid wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Enamins hergestellt und durch Umfällen aus Methanol/Äther gereinigt.

Tabelle 1. *Verwendete Iminiumsalze*

Enamin Lit.	Iminiumsalz	Smp. (Zers.) °C	Rf-Wert[a]) im Lsm.[b])	IR.-Spektrum cm^{-1} [c])
[12]	N-Cyclohexyliden-pyrrolidiniumperchlorat (**1**) [12]	228 –229	A: 0,36	1669
[12]	N-Cyclopentyliden-pyrrolidiniumperchlorat (**2**)	230 –231,5	B: 0,29	1706
[12]	N-Cycloheptyliden-pyrrolidiniumperchlorat (**3**)	240 –241	B: 0,18	1658
[13]	N-Cyclopentyliden-piperidiniumperchlorat (**4**)	232,5–235,5	B: 0,19	1698
[12]	N-(2-Methyl-cyclohexyliden)-piperidiniumperchlorat (**5**)	230 –231	B: 0,28	1644
[14]	N-(4-Heptyliden)-morpholiniumsulfat (**6**) [d])			
[15]	N-(3-Cholestanyliden)-pyrrolidiniumchlorid (**7**)	235 –239		

[a]) Blaugraue Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat-Kaliumjodoplatinat-Reagens.
[b]) A, B, D: s. Allgemeine Bemerkungen.
[c]) Aufnahmen in Nujol, $>C{=}\overset{\oplus}{N}\!\!\swarrow$-Absorption [16].
[d]) Wurde nicht in Substanz dargestellt.

2. Photoaddition von Methanol (Tab. 2). – *2.1. Das allgemeine Vorgehen* sei am Beispiel der *Darstellung von 1-(N-Pyrrolidino)-1-hydroxymethyl-cyclohexan* (**8**) beschrieben. In 120 ml abs. Methanol löste man 300 mg N-Cyclohexyliden-pyrrolidiniumperchlorat (**1**) ($c = 0{,}99 \times 10^{-2}$ M) und 30 mg Benzophenon ($c = 1{,}4 \times 10^{-3}$ M). Die Lösung wurde 2,5 Std. mit dem Hg-Niederdruckstrahler bei 25° bestrahlt. Anschliessend wurde im Vakuum bei ca. 30° abgedampft. Den schwach gelb gefärbten Rückstand nahm man in 30 ml 1 N HCl auf und schüttelte diese Lösung dreimal mit peroxidfreiem Äther aus. Die Ätherauszüge wurden mit 1 N Salzsäure zurückgeschüttelt, die vereinigten salzsauren Auszüge mit starker Kalilauge alkalisch gestellt und mit Äther ausgezogen. Der eingedampfte Ätherauszug gab nach Sublimation bei 50–70°/0,001 Torr und Umkristallisieren aus wässerigem Methanol 162 mg (75%) 1-(N-Pyrrolidino)-1-hydroxymethyl-cyclohexan vom Smp. 70–71°. – IR. ($CHCl_3$): 3413 (–OH). NMR.: 3,52 (*S*; $-CH_2$–OH); 3,35 (breites *S*; $-CH_2OH$); 2,85–2,45 (*M*; $-CH_2-\underset{|}{N}-CH_2$); 2,0–1,0 (*M*; 14 H). Im Massenspektrum wird nur der ($M^+ - CH_2OH$)-Pik bei *m/e* 152 beobachtet. – Braune Cer(IV)-sulfat-Kaliumjodoplatinat-Farbreaktion.

$C_{11}H_{21}ON$ (183,29) Ber. C 72,08 H 11,55 N 7,64% Gef. C 72,38 H 11,71 N 7,72%

Tabelle 2. *Photoaddition von Methanol*
(mit 13,5–14,4 Mol-% Benzophenon)

Iminium-salz	$c \times 10^2$ Mol/l	Bestrahlungs-dauer [h]	Photo-produkt	Rf-Wert im Lsm. [a]	Ausbeute %
1	0,99	2,5	**8**	A: 0,50	74,5
2	1,6	24	**9**	B: 0,64	24
3	1,6	24	**10**	B: 0,18	50
4	1,6	24	**11**	B: 0,19	24
5	0,97	24	**12**	B: 0,28	52
6	1,5	18	**13**	B: 0,39	24,5
7	0,13	4	**14**	D: 0,41 [b]	43

[a] Braune Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat-Kaliumjodoplatinat-Reagens.
[b] Violette Kaliumjodoplatinat-Farbreaktion (DC an Alox, MERCK; Präparatives Chromatogramm an Alox, WOELM, neutral, Akt. II).

Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid erhielt man nach Destillation bei 40–50°/0,01 Torr in 77 proz. Ausbeute das ölige *O-Acetylderivat*. IR. (Film): kein OH; 1754 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{13}H_{23}ON$ (225,32) Ber. C 69,29 H 10,30% Gef. C 69,20 H 10,30%

Das aus Benzol umkristallisierte *Pikrat* schmolz bei 126,5–127,5°.

$C_{17}H_{24}O_8N_4$ (412,38) Ber. C 49,51 H 5,87 N 13,59% Gef. C 49,74 H 6,06 N 13,71%

Erwähnt sei noch, dass aus **1** durch Bestrahlung in Essigsäure-methylester (gereinigt nach [17]) ebenfalls **8** gebildet wurde: 431 mg **1** und 50 mg Benzophenon in 200 ml Methylacetat wurden 43 Std. mit dem Hg-Niederdruckstrahler belichtet. Die Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (17 × 1,7 cm) mit dem Gemisch B. Aus Methanol/Wasser, Smp. und Misch-Smp. 72–74°. Auch die IR.-Spektren waren identisch. Ausbeute 60 mg (19%).

Mit der Verbindung **1** wurden noch folgende Versuche ausgeführt: Beim Erhitzen mit Methanol auf 60° bzw. 160° entstand kein **8**. – Filterversuche: Bestrahlung einer $0{,}9 \times 10^{-2}$ M-Lösung hinter einer Nickelsulfat- oder 2 N-Essigsäure-Filterlösung [18] lieferte **8**, während hinter einer Kaliumchromat- oder Kupfersulfat-Lösung dieses Produkt nicht entstand. Die Bildung von **8** blieb aus bei Weglassen des Sensibilisators oder beim Durchleiten von O_2 durch die methanolische Lösung.

2.2. Charakterisierung der übrigen Photoprodukte: 1-(N-Pyrrolidino)-1-hydroxymethyl-cyclopentan (**9**): Destillation bei 30–40°/0,005 Torr, farbloses Öl. – IR. ($CHCl_3$): 3546 (OH); 2985; 2941; 1484. NMR.-Spektrum: 3,60 (*S*; –OH, 1 H); 3,40 (*S*; $-CH_2$–OH, 2 H); 3,0–2,25 (*M*; $-CH_2-\underset{|}{N}-CH_2-$, 4 H); 2,2–1,2 (*M*; Restprotonen, 13 H). Massenspektrum: *m/e* 138 ($M^+ - CH_2OH$).

$C_{10}H_{19}ON$ (169,27) Ber. C 71,16 H 11,32 N 8,28% Gef. C 71,49 H 11,56 N 8,14%

O-Acetylverbindung von ***9****:* Destillation bei 50–60°/0,005 Torr. – IR. (Film): kein OH; 1727 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{12}H_{21}O_2N$ (211,31) Ber. C 68,21 H 10,02% Gef. C 68,28 H 9,95%

Pikrat von ***9****:* Aus Benzol Smp. 125,5–126,5°.

$C_{18}H_{22}O_8N_4$ (398,38) Ber. C 48,24 H 5,57 N 14,07% Gef. C 47,99 H 5,53 N 14,31%

1-(N-Pyrrolidino-1-hydroxymethyl-cycloheptan (***10***)*:* Smp. (Kapillare) 29–30° nach Destillation bei 40–60°/0,005 Torr. – IR. ($CHCl_3$): 3401 (OH); 2924; 1484; 1460. Massenspektrum: *m/e* 166 ($M^+ - CH_2OH$).

$C_{12}H_{23}ON$ (197,31) Ber. C 73,04 H 11,75 N 7,09% Gef. C 72,86 H 11,93 N 7,16%

O-Acetylverbindung von ***10****:* Destillation bei 60–70°/0,005 Torr. – IR. ($CHCl_3$): kein OH; 1724 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{14}H_{25}O_2N$ (239,35) Ber. C 70,25 H 10,53% Gef. C 70,10 H 10,75%

Pikrat von ***10****:* Aus Benzol Smp. 149–150°.

$C_{18}H_{26}O_8N_4$ (426,42) Ber. C 50,70 H 6,16 N 13,14% Gef. C 50,44 H 6,45 N 12,85%

1-(N-Piperidino)-1-hydroxymethyl-cyclopentan (***11***)*:* Nach Sublimation bei 60–90°/0,005 Torr und zweimaligem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol Smp. 114–115°. – IR. ($CHCl_3$): 3414 (–OH); 2933; 1490. Massenspektrum: *m/e* 152 ($M^+ - CH_2OH$).

$C_{11}H_{21}ON$ (183,29) Ber. C 72,08 H 11,55 N 7,64% Gef. C 72,26 H 11,71 N 7,73%

O-Acetylverbindung von ***11****:* Destillation bei 40–50°/0,005 Torr. – IR. ($CHCl_3$): kein OH; 1721 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{13}H_{23}O_2N$ (225,32) Ber. C 69,29 H 10,30% Gef. C 69,02 H 10,35%

Pikrat von ***11****:* Aus Benzol Smp. 143–144°.

$C_{17}H_{24}O_8N_4$ (412,38) Ber. C 49,51 H 5,87 N 13,59% Gef. C 49,73 H 5,86 N 13,71%

1-(N-Piperidino)-1-hydroxymethyl-2-methyl-cyclohexan (***12***)*:* Destillation bei 50–60°/0,005 Torr. – IR. ($CHCl_3$): 3356 (–OH); 2933; 1490. Massenspektrum: *m/e* 180 ($M^+ - CH_2OH$).

$C_{13}H_{25}ON$ (211,34) Ber. C 73,88 H 11,92 N 6,63% Gef. C 73,87 H 12,10 N 6,66%

O-Acetylverbindung von ***12****:* Destillation bei 60–70°/0,005 Torr. – IR. ($CHCl_3$): kein OH; 1721 (R–O–*CO*–CH_3).

Pikrat von ***12****:* Aus Benzol Smp. 123–125°.

$C_{19}H_{28}O_8N_4$ (440,45) Ber. C 51,81 H 6,41 N 12,72% Gef. C 51,58 H 6,37 N 12,55%

*4-(N-Morpholino)-4-hydroxymethyl-*n*-heptan* (***13***)*:* Bestrahlung als Sulfat. Destillation bei 60–70°/0,005 Torr. – IR. (Film): 3448 (–OH); 2950; 1712; 1456. Massenspektrum: *m/e* 184 ($M^+ - CH_2OH$, 100%); 172 (27%); 158 (22%); 142 (10%); 128 (12%); 114 (22%); 100 (27%).

$C_{12}H_{25}O_2N$ (215,33) Ber. C 66,93 H 11,70 N 6,51% Gef. C 66,72 H 11,74 N 6,54%

O-Acetylverbindung von ***13****:* Destillation bei 50–60°/0,005 Torr. – IR. (Film): kein OH; 1745 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{14}H_{27}O_3N$ (257,36) Ber. C 65,33 H 10,57% Gef. C 64,99 H 10,44%

3-(N-Pyrrolidino)-3-hydroxymethyl-cholestan (***14***)*:* Aus Essigester Smp. 186–188°. IR. ($CHCl_3$): 3509 (OH); 3012; 1479; 1456. Massenspektrum (MS9-Gerät): *m/e* 440 ($M^+ - CH_2OH$).

$C_{32}H_{57}ON$ (471,78) Ber. C 81,46 H 12,17 N 2,96% Gef. C 81,10 H 12,03 N 2,93%

O-Acetylderivat: Destillation bei 160–170°/0,001 Torr. – IR. ($CHCl_3$): kein OH; 1731 (R–O–*CO*–CH_3).

$C_{34}H_{59}O_2N$ (513,82) Ber. C 79,47 H 11,62 N 2,72% Gef. C 79,61 H 11,69 N 3,01%

3. Photoreaktionen in Formamid. – 3.1. *Mit N-Cycloheptyliden-pyrrolidiniumperchlorat* (***3***)*:* 400 mg **3** in 100 ml Formamid ($c = 1{,}5 \times 10^{-2}$ M) wurden 70 Std. mit der Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde nach Zugabe von Wasser mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Der eingedampfte Chloroformauszug hinterliess ein gelbliches Öl, das mit Lösungsmittelgemisch C an Kieselgel (20 × 2,5 cm) chromatographiert wurde. Das blaubraun

anfärbende Hauptprodukt liess sich durch Umlösen aus Essigester und Sublimation bei 65–75°/0,01 Torr in farblosen Kristallen vom Smp. 194–195° erhalten. Ausbeute 57 mg (26%). Das Photoprodukt erwies sich auf Grund der IR.- und Massenspektren als identisch mit Cycloheptan-carbonsäureamid.

$C_8H_{15}ON$ (141,21) Ber. C 68,04 H 10,71 N 9,92% Gef. C 68,03 H 10,81 N 10,18%

Neben diesem Säureamid entstanden in kleinerer Menge noch eine Reihe weiterer Photoprodukte, die aber nicht weiter untersucht worden sind.

3.2. *Mit N-Cyclohexyliden-pyrrolidiniumperchlorat (**1**):* 1 g **1** in 500 ml Formamid ($c = 0{,}8 \times 10^{-2}$ M) wurde 44 Std. mit der Hg-Hochdrucklampe in einer Umwälzapparatur bestrahlt. Anschliessend wurde bei 0,1 Torr eingeengt und das verbleibende gelbe Öl an Kieselgel (15 × 1,5 cm) mit Lösungsmittelgemisch C chromatographiert. Das Hauptprodukt mit blaubrauner Farbreaktion wurde bei 85–95°/0,01 Torr sublimiert (132 mg; 17%) und viermal aus Aceton umkristallisiert. Smp. der farblosen *Verbindung **15**:* 145–146°. Keine Absorption im UV. über 220 nm. – IR. (KBr): 1700 (Fünfring-Lactam). NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): 7,45–7,25 (breites *S*; –CO–*NH*–); 4,90 (*M* mit Quartettcharakter, H(2')); 3,1–2,5 (*M*, H_2(5')), 2,4–1,1 (*M*, *M*, 14 H). Massenspektrum: *m/e* 194 (100%; M^+), 151 (M^+ – CHNO, 99%).

$C_{11}H_{18}ON_2$ (194,27) Ber. C 68,00 H 9,34 N 14,42% Gef. C 68,02 H 9,41 N 14,28%

3.3. *Mit N-(3-Cholestanyliden)-pyrrolidiniumchlorid (Chlorid von **7**):* Dieses Salz wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung von 3-(N-Pyrrolidinyl)-2 (oder 3)-cholesten [15] bereitet und durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol/abs. Äther gereinigt. Smp. 235–239° (Zers.). – Die Bestrahlung erfolgte in 500 ml Formamid mit 197 mg des Chlorids ($c = 0{,}6 \times 10^{-2}$ M) und ca. 8 Mol-% Benzophenon mit einem Hochdruckstrahler bei 20° während 72 Std. in einer Umwälzapparatur. Anschliessend wurde mit 1-proz. wässeriger Natriumcarbonatlösung verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Gemisch C eluiert. Zuerst wurden nach Sublimation bei 190–210°/0,01 Torr 17,5 mg (9%) *Cholestan-3β-carboxamid*, Smp. 213–215° (aus Methanol), eluiert. Der Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat [8] zeigte keine Erniedrigung. Auch die IR.-Spektren (in KBr) waren identisch.

$C_{28}H_{49}ON$ (415,68) Ber. C 80,90 H 11,88 N 3,37% Gef. C 80,74 H 11,75 N 3,16%

Hierauf erhielt man aus der Säule nach Sublimation bei 170–180°/0,01 Torr und Umlösen aus Methanol 12 mg (7%) *Cholestan-3α-carboxamid* vom Smp. 163–165° [8]. IR. (KBr): 3413; 3205; 1661 (–CO–NH_2).

$C_{28}H_{49}ON$ (415,68) Ber. C 80,90 H 11,88 N 3,37% Gef. C 80,67 H 11,67 N 3,59%

Als letzte Fraktion liessen sich nach Sublimation bei 190–210°/0,01 Torr 31,5 mg (15,5%) farblose Kristalle vom Smp. 265–269° (Zers.) (aus Methanol) erhalten. Es handelt sich um das *Hydrochlorid*[5] *des 3β-(N-Pyrrolidino)-cholestans.*

$C_{31}H_{56}NCl$	Ber. C 77,81	H 11,80	N 2,93	Cl 7,46%
(478,21)	Gef. ,, 77,76	,, 11,80	,, 3,07	,, 7,75%

Die aus dem Hydrochlorid bereitete *freie Base* schmolz vor und nach dem Umlösen aus Aceton bei 130–132° [9]. Dieselbe Verbindung erhielt man auch durch Reduktion des Enamins mit überschüssigem Natriumborhydrid in Methanol nach üblicher Aufarbeitung in 90-proz. Ausbeute. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe und IR. (KBr).

$C_{31}H_{55}N$ (441,76) Ber. C 84,28 H 12,55% Gef. C 84,02 H 12,41%

3α-(N-Pyrrolidino)-cholestan schmilzt bei 80–82° (aus Aceton) [9].

3.4. *Mit Aceton:* 1 g Aceton in 7 ml Formamid und 50 ml *t*-Butanol wurde 18 Std. mit der Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, wobei sich farblose Kristalle ausschieden. Diese wurden abfiltriert (960 mg) und aus viel heissem Wasser umkristallisiert. Auf Grund der Analyse und des IR.-Spektrums handelt es sich um *Oxalsäurediamid.*

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 20° eingeengt, das verbleibende Öl mit 40 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der Chloroformphase erhielt man nach

[5]) HCl stammt vermutlich aus dem Chloroform.

Sublimation bei 50–60°/0,01 Torr 296 mg (12% bezogen auf eingesetztes Aceton) *Allophansäure-isopropylester* [19] vom Smp. und Misch-Smp. 184–185°. Auch die IR.-Spektren (KBr) zeigten Identität an.

$C_5H_{10}O_3N_2$ (146,15) Ber. C 41,09 H 6,90 N 19,17% Gef. C 41,40 H 7,20 N 19,29%

SUMMARY

By irradiation in methanol at ~250 nm of iminium salts, *e. g.* cyclohexylidene-pyrrolidinium perchlorate (**1**), in the absence of oxygen and in the presence of benzophenone as sensitizer, good yields of methanol addition products to the C,N-double bond (*e. g.* **8**) could be obtained. These can be classed as β-amino-alcohol derivatives.

Similarly with formamide in place of methanol, primary photochemical addition products are formed, which however undergo further reaction. In this manner N-(3-cholestanylidene)-pyrrolidinium chloride (**7**) gives cholestane-3β(and-3α)-carboxamide; from **1** the lactam **15** is formed.

Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

[1] GY. FRÁTER & H. SCHMID, Helv. *50*, 255 (1967).
[2] P. CERUTTI & H. SCHMID, Helv. *45*, 1992 (1962).
[3] H. GÖTH, P. CERUTTI & H. SCHMID, Helv. *48*, 1395 (1965).
[4] J. S. SHANNON, H. SILBERMAN & S. STERNHELL, Tetrahedron Letters No *12*, 659 (1964); P. J. COLLIN, H. SILBERMAN, S. STERNHELL & G. SUGOWDZ, *ibid.* No *25*, 2063 (1965).
[5] F. R. STERMITZ, R. PUA & H. VYAS, Chem. Commun. *1967*, 326.
[6] J. K. ROYAL & G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. *63*, 1521 (1941); W. L. ROTH & G. K. ROLLEFSON, *ibid. 64*, 490 (1942); M. H. J. WIJNEN, J. chem. Physics *27*, 710 (1957).
[7] D. ELAD & J. ROKACH, J. org. Chemistry *29*, 1855 (1964); J. chem. Soc. *1965*, 800.
[8] G. ROBERTS, C. W. SHOPPEE & R. J. STEPHENSON, J. chem. Soc. *1954*, 2705.
[9] R. R. SAUERS, J. Amer. chem. Soc. *80*, 4721 (1958).
[10] F. A. BOVEY & G. V. D. TIERS, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2870 (1959).
[11] H. GROSSMANN, Z. Naturforsch. *20b*, 209 (1965).
[12] M. E. KUEHNE, J. Amer. chem. Soc. *81*, 5400 (1959); N. J. LEONARD & K. JANN, *ibid. 82*, 6418 (1960).
[13] A. RIECHE, E. SCHMITZ & E. BEYER, Chem. Ber. *92*, 1212 (1959).
[14] G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOVICZ & R. TERRELL, J. Amer. chem. Soc. *85*, 207 (1963).
[15] F. W. HEYL & M. E. HERR, J. Amer. chem. Soc. *75*, 1918 (1953).
[16] J. D. S. GOULDEN, J. chem. Soc. *1953*, 997; N. J. LEONARD & V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. *76*, 2781 (1954).
[17] G. BREDIG & R. BAYER, Z. physikal. Chem. *130*, 15 (1927).
[18] A. E. H. MEYER & E. O. SEITZ, «Ultraviolette Strahlen», W. de Gruyter, Berlin 1949, S. 140.
[19] A. BÉHAL, Bull. Soc. chim. France [4], *25*, 473 (1919).