

with zirconium and pale pink with magnesium. In alkaline medium, cobalt produces violet colouring, nickel: bluish violet, copper: permanganate colour, cadmium: pink, palladium: violet, uranium (VI): pink and manganese: pink colouring. Insoluble precipitates are also obtained with lead, cobalt and zirconium, under selected conditions.

The nature of the complexes are being studied by various physical methods, like  $p_H$  titration, potentiometric, conductometric, thermometric, refractometric and spectrophotometric methods. Analytical possibilities of these compounds for the determination of the above metals are also being investigated. The details of the work will be published elsewhere.

The authors like to express their sincerest gratitude to Dr. N. RAY, Principal of this College, and Dr. S. K. SINHA, for their keen interest in the work.

Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

SACHINDRA KUMAR DATTA and PRAFULLANATH GHOSE  
Eingegangen am 25. August 1958

<sup>1)</sup> WELCHER, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. III. New York: D. van Nostrand Co. 1947. — <sup>2)</sup> STEIGMANN, A.: J. Soc. Chem. Ind. [London] 62, 42 (1943). — <sup>3)</sup> SHEETS, O., and M. GIEGER: Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 109 (1935). — <sup>4)</sup> CONN, L. W., and V. KARPENKO: Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 7, 15 (1935). — <sup>5)</sup> BRENNER, C.: Helv. chim. Acta 3, 90 (1920). — <sup>6)</sup> DATTA, S. K.: Anal. chim. Acta a) 15, 415 (1956); b) 16, 115 (1957); c) 15, 421 (1956).

#### Synthese von 6,5-, 6,6- und 6,7-Bicyclen mit N und O als Heteroatomen

Als Ausgangsmaterial diente 2-Piperidylcarbinol<sup>1)</sup> I. Die ses wurde umgesetzt:

1. über die Na-Verbindung mit Chlorkohlensäureester zum 2-Oxa-3-oxaindolizidin II, (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin-3-on), einem farblosen hygroskopischen Öl.  $Kp_{0,08} = 96^\circ$ .  $C_8H_{11}NO_2$  (141,17). Ber.: C 59,59; H 7,85; N 9,93; O 22,67. Gef.: C 60,01; H 8,44; N 9,37; O 23,45.

2. mit Formaldehyd zum 2-Oxaindolizidin III (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin). Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{11} = 59$  bis  $62^\circ$ . Jodmethylat Schmp. 244 bis  $247^\circ$  u. Z. (aus Aceton).  $C_8H_{16}NOJ$  (269,14). Ber.: C 35,70; H 5,99; O 5,94; N 5,20; J 47,16. Gef.: C 36,13; H 6,13; O 5,93; N 5,02; J 47,75.

3. mit Chloressigsäureäthylester zu 2-Oxa-3-oxochinolidin IV (Oktahydroxyrid(2,1-c)oxazon-3). Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{0,25} = 110$  bis  $111^\circ$ . Pikrat Schmp. 208 bis  $211^\circ$  (aus Äthanol).  $C_{14}H_{18}O_6N_4$  (384,4). Ber.: C 43,74; H 4,20; O 37,46; N 14,58. Gef.: C 43,47; H 4,42; O 38,00; N 14,09.

4. über die Na-Verbindung mit 1,3-Dibrompropan zum 1-Azabicyclo(0,4,5)-5-oxahendecan V. Farbloses Öl.  $Kp_{12} = 105$  bis  $106^\circ$ . Jodmethylat, Schmp. 111 bis  $112^\circ$  (aus Aceton-Äther).  $C_{10}H_{20}NOJ$  (297,118). Ber.: C 40,41; H 6,78; N 4,71; O 5,38; J 42,71. Gef.: C 40,63; H 6,85; N 4,86; O 5,66; J 42,34.

5. mit Äthylenbromhydrin zum N- $\omega$ -Oxyäthylen-2-piperidylcarbinol VI, einer farblosen Flüssigkeit.  $Kp_{0,2} = 124$  bis  $128^\circ$ . Pikrat Schmp. 117 bis  $118^\circ$  (aus Benzol).  $C_{14}H_{20}N_4O_9$  (388,33). Ber.: C 43,30; H 5,19; N 14,43; O 37,08. Gef.: C 44,08; H 5,32; N 14,37; O 36,28.

Beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 165 bis  $175^\circ$ , 200–300 Torr ging VI unter Wasserabspaltung in 2-Oxachinolidin<sup>2)</sup> VII über. Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{15} = 78$  bis  $80^\circ$ . Pikrat Schmp. 209,5 bis  $210,5^\circ$  u. Z. (aus Wasser) (Lit. 209,5 bis  $210,5^\circ$ ). — Hydrochlorid Schmp. 231 bis  $233^\circ$  (aus Äthanol-Äther). — Goldsalz Schmp. 168 bis  $170^\circ$  (aus Wasser). — Jodmethylat Schmp. 267 bis  $269^\circ$  u. Z. (aus Aceton).

VII ließ sich auch aus 2-Picolylchlorid-HCl XIII und Mononatriumglykol darstellen. Dabei entstand (2-Picolyl)- $\omega$ -oxyäthyläther VIII als farbloses Öl.  $Kp_{0,2} = 104$  bis  $105^\circ$ . Jodmethylat Schmp. 125 bis  $127^\circ$  (aus Äthanol-Äther).  $C_9H_{14}NO_2J$  (295,13). Ber.: C 36,62; H 4,78; N 4,75; O 10,84. Gef.: C 36,48; H 4,83; N 4,74; O 11,52.

Die katalytische Reduktion von VIII ergab (2-Pipecblyl)- $\omega$ -oxyäthyläther IX als farbloses Öl.  $Kp_{0,2} = 96$  bis  $97^\circ$ . Hydrochlorid Schmp. 158 bis  $159^\circ$  (aus Äthanol-Äther).  $C_8H_{18}NO_2Cl$  (195,69). Ber.: C 49,10; H 9,27; N 7,16. Gef.: C 49,40; H 9,61; N 7,32.

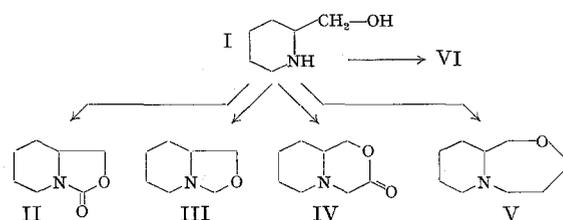
Nach Bromierung der OH-Gruppe konnte mit Na-alkoholat der Ring zu VII geschlossen werden. VIII konnte auch direkt bei 120 atm. und 200 bis  $215^\circ$  mit Raney Ni reduziert und zu VII cyclisiert werden. Als Nebenprodukt wurde

IX erhalten. Die Rf-Werte des auf den genannten Wegen hergestellten VII waren gleich. (Papier Schleicher u. Schüll 2043 b mit 1,5%iger Zinkacetatlösung vorbehandelt, sek. Butanol: Wasser (6,5:1,5), entwickelt mit Dragendorffs Reagenz).

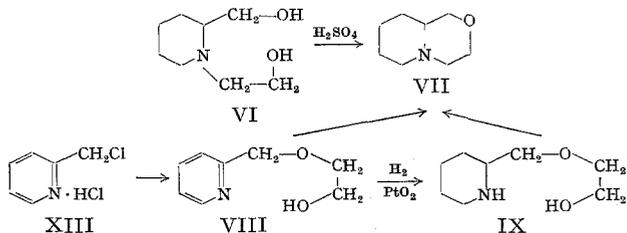
Der Schmp. der Jodmethylate lag zwischen  $264$  bis  $269^\circ$ , und die Mischschmp. zeigten keine Depressionen. Die IR-Spektren der Jodmethylate von VII waren identisch.

Zur Synthese des 3-Oxachinolidins XI wurde  $\beta$ -(2-Pyridyl)äthanol<sup>3)</sup> nach katalytischer Reduktion zu  $\beta$ -(2-Piperidyl)äthanol X mit Formaldehyd umgesetzt. XI bildete eine farblose Flüssigkeit.  $Kp_{15} = 114$  bis  $115^\circ$ . Jodmethylat Schmp. 237 bis  $238^\circ$  u. Z. (aus Aceton).  $C_9H_{18}NOJ$  (283,16). Ber.: C 38,17; H 6,41; N 4,95; O 5,65; J 44,91. Gef.: C 38,60; H 6,45; N 5,02; O 5,68; J 44,47.

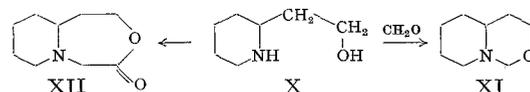
Wurde X mit Chloressigsäureäthylester umgesetzt, dann entstand 1-Azabicyclo(0,4,5)-3-oxo-4-oxahendecan (XII). Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{0,1} = 113$  bis  $115^\circ$ . Jodmethylat Schmp. 203 bis  $204^\circ$  u. Z. (aus Aceton).  $C_{10}H_{18}NO_2J$  (311,17). Ber.: C 38,60; H 5,83; N 4,50; O 10,28; J 40,79. Gef.: C 39,14; H 6,39; N 4,09; O 9,78; J 39,62.



I  $\rightarrow$  II: Na/Cl·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. I  $\rightarrow$  III: CH<sub>2</sub>O. I  $\rightarrow$  IV: Cl·CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. I  $\rightarrow$  V: Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br. I  $\rightarrow$  VI: HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br.



XIII  $\rightarrow$  VIII: NaOCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH. VIII  $\rightarrow$  VII: H<sub>2</sub>/Raney-Ni. IX  $\rightarrow$  VII: NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/OSBr<sub>2</sub>.



X  $\rightarrow$  XII: ClCH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und HUBERT WOLFGANG EICH

Eingegangen am 6. August 1958

<sup>1)</sup> RENSHAW, R. R., M. ZIFF, B. BRODIE u. N. KORNBLUM: J. Amer. Chem. Soc. 61, 639 (1939). — ADKINS, H., u. A. A. PAVLIC: J. Amer. Chem. 69, 3040 (1947). — <sup>2)</sup> RINK, M., u. H. W. EICH: Naturwiss. 44, 584 (1957). — <sup>3)</sup> WINTERFELD, K., u. C. HEINEN: Liebigs Ann. Chem. 573, 85 (1951).

#### Synthese von N, N'-Dipiperidyl und N-Piperidyl-N'-pyrrolidin

Die Synthese von N, N'-Dipiperidyl I gelang auf zwei Wegen:

1. Beim Umsatz von 1,5-Dibrompentan mit Hydrazinhydrat wurde I als farbloses, dickflüssiges Öl gewonnen.  $Kp_{11} = 102$  bis  $103^\circ$ . Rohausbeute 24%, Reinausbeute 18%.  $n_D^{25} = 1,4824$ .

Jodmethylat Schmp.  $204^\circ$  (aus Aceton).  $C_{11}H_{23}N_2J$  (310,23). Ber.: C 42,58; H 7,47; N 9,03. Gef.: C 42,93; H 7,43; N 8,89.

Pikrat Schmp. 153 bis  $154^\circ$  (aus Wasser).  $C_{16}H_{28}O_7N_5$  (397,4). Ber.: C 48,35; H 5,83; N 17,62; O 28,18. Gef.: C 48,59; H 5,68; N 17,61; O 28,06.

2. Nitrosopiperidin II<sup>1)</sup> wurde mit naszierendem Wasserstoff zu Piperidylhydrazin III<sup>1)</sup> reduziert. Dieses lieferte mit