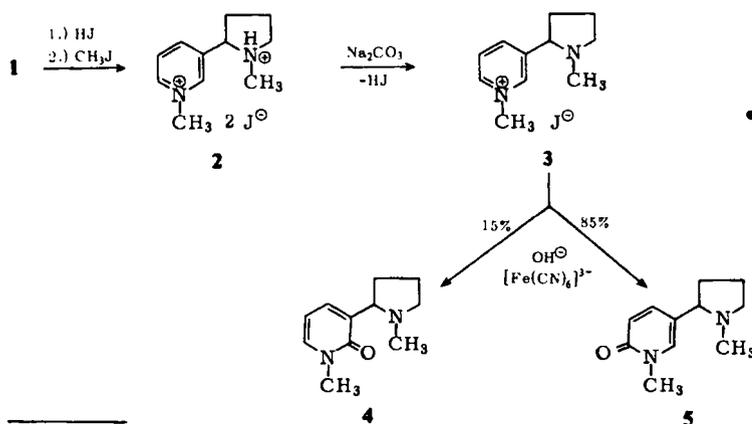


Der leichtere oxidative Angriff am Pyridinteil im „N-Methylnicotin“ wurde auf die 2-Stellung der Carbonylgruppe zurückgeführt, die durch Abbau zur 2-Chlornicotinsäure bewiesen wurde³⁾. Neuere Arbeiten von Möhrle und Weber⁵⁾⁶⁾ zeigten an einfachen Modellverbindungen, daß bei Hexacyanoferrat(III)-Oxidationen von in 3-Stellung substituierten quartären Pyridiniumverbindungen in der Regel beide stellungsisomere 2- und 6-Pyridone entstehen. Die unterschiedliche Ausbeute an Isomeren war dabei aufgrund des wechselnden elektromeren und induktiven Effekts des Substituenten in 3-Stellung zu erklären. Lediglich nitro- und carboxyl-substituierte Derivate lieferten ausschließlich das 6-Pyridon.

Es erschien deshalb unwahrscheinlich, daß das „N-Methylnicotin“ eine einheitliche Substanz darstellen sollte. Gleichzeitig ergaben sich damit auch Zweifel, ob die Stellung der Carbonylgruppe richtig angegeben ist.

Hexacyanoferrat(III)-Oxidation von 1-Methyl-3-[1-methylpyrrolidyl(2)]-pyridiniumjodid (3)

Die Darstellung des monoquartären Nicotins (3) kann nach Pictet und Genequand⁷⁾ erfolgen; dabei wird Nicotindihydrojodid hergestellt, isoliert, dann mit einer äquivalenten Menge Nicotin zum Nicotinmonohydrojodid umgesetzt und schließlich mit Methyljodid zu 2 quaternisiert. 2 kann aber einfacher gewonnen werden, indem man Nicotin zunächst mit der äquimolaren Menge Jodwasserstoff versetzt und anschließend mit überschüssigem Methyljodid umsetzt. 3 ließ sich aus mit Natriumcarbonat gesättigter wässriger Lösung von 2 mit Chloroform ausschütteln.



3 P. Karrer und T. Takahashi, Helv. chim. Acta 9, 458 (1926).

4 A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 456 (1895).; vgl. auch C.H. Rayburn, W.R. Harlan und H.R. Hanmer, J. Amer. chem. Soc. 72, 1721 (1950).

5 H. Möhrle und H. Weber, Tetrahedron (London) 26, 2953, 3779 (1970).

6 H. Möhrle und H. Weber, Chem. Ber. 104, 1478 (1971).

7 A. Pictet und P. Genequand, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2122 (1897).

3 wurde mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung oxidiert⁸⁾.

Karrer und Takahashi³⁾ berichteten von einem einheitlichen Reaktionsprodukt, dem sie nach entsprechenden Abbaureaktionen die Konstitution eines 2-Pyridons 4 zusprachen, während Tatsuno⁹⁾ aufgrund von Dipolmessungen dem Umsetzungsprodukt die Struktur eines 6-Pyridons 5 zuschrieb.

Tatsächlich isolierten wir aber, außer einer geringen Menge Nicotin (1), ein Pyridongemisch 4 und 5, das dc und gc analysiert und präparativ über die Perchlorate getrennt wurde.

Für die Zuordnung der Pyridone erwiesen sich UV- und IR-Spektren erwartungsgemäß als ungeeignet. Eindeutige Aussagen erlauben dagegen die ¹H-NMR-Spektren.

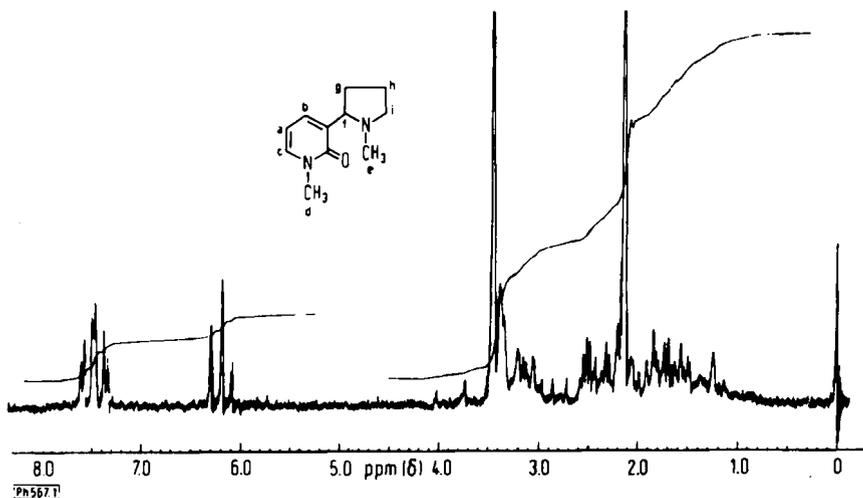


Abb. 1: NMR-Spektrum von 1-Methyl-3-[1-methylpyrrolidyl-(2)]pyridon-(2) (4) in DMSO₆

Das Kopplungsmuster entspricht den bisher bei 3-substituierten Pyridonen-(2) und -(6) erhaltenen Erfahrungswerten⁵⁾⁶⁾.

Aus der quantitativen Ermittlung der Zusammensetzung des Pyridongemischs ergibt sich aber, daß in dem Oxidationsprodukt das Pyridon-(6) bei weitem überwiegt und somit auch der von Karrer und Takahashi beschriebene Abbau zur 2-Chlornicotinsäure, aufgrund dessen die Pyridon-(2)-Struktur gefordert wurde, angezweifelt werden muß. Das Ergebnis von Tatsuno⁹⁾, der mit Hilfe von Dipolmessungen dem Oxidationsprodukt zwar die Struktur des als Hauptprodukt entstehenden 6-Pyridons 5 zuschrieb, jedoch den Nachweis für das 2-Pyridon 4 nicht erbringen konnte,

8 W. Schneider und B. Müller, Chem. Ber. 93, 1579 (1960).

9 T. Tatsuno, Nippon Daigaku Yakugaku Kenkyu Hôkoku 1, 70 (1960).

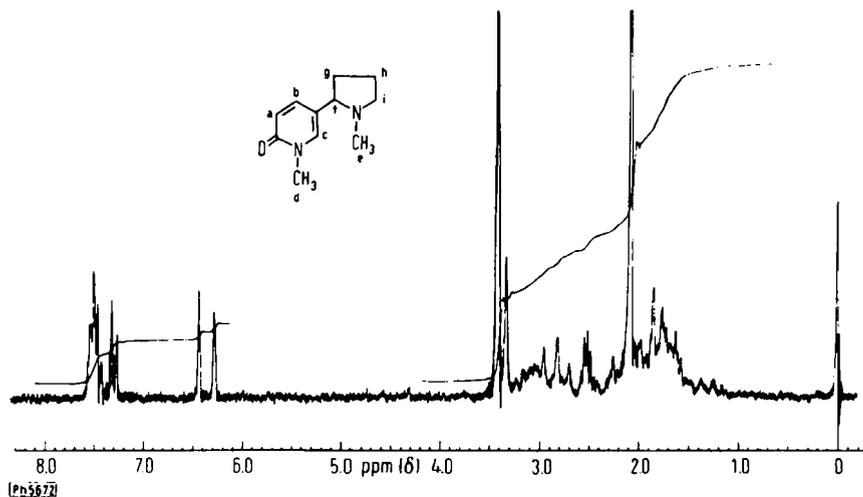


Abb. 2: NMR-Spektrum von 1-Methyl-3-[1-methylpyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6) (5) in DMSO-d_6

ist daher unzuverlässig. *Tatsuno*⁹⁾ hatte nämlich, wie sich durch Nacharbeitung seiner Arbeitsvorschrift feststellen läßt, für seine Untersuchungen das Isomerengemisch eingesetzt.

Synthese von 1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(2) und 1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6)

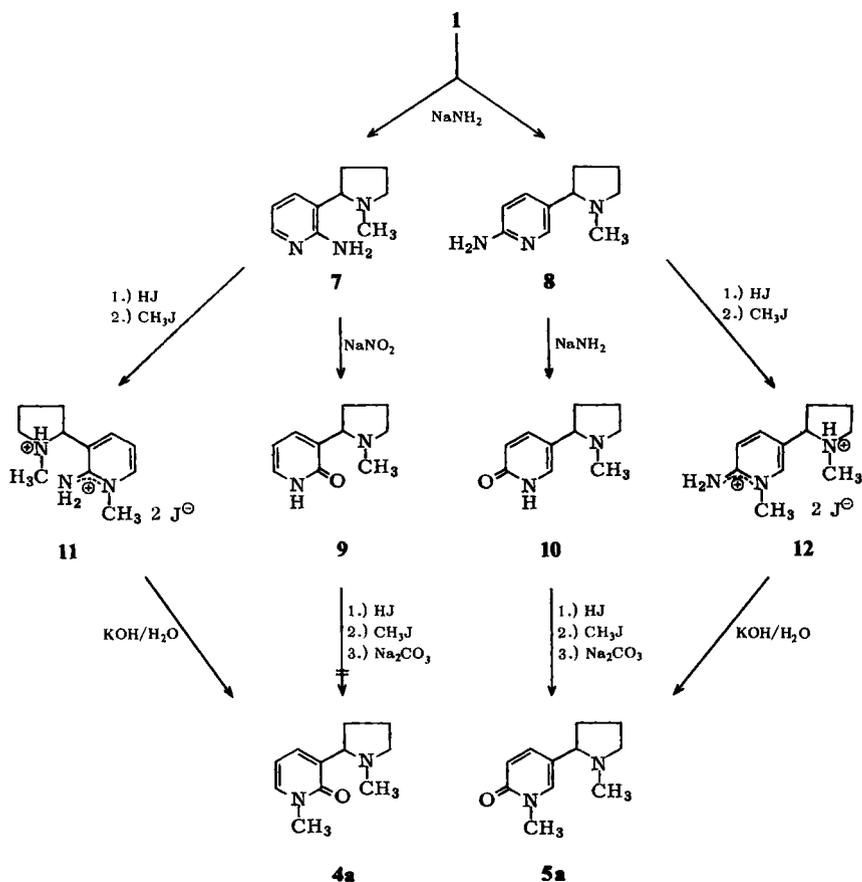
Ein weiterer Beweis für die richtige Zuordnung der isomeren Pyridone 4 und 5 sollte mit Hilfe einer eindeutigen Synthese der beiden Verbindungen erbracht werden.

Hierzu mußte Nicotin zunächst nach *Tschitschibabin* und *Kirssanow*¹⁰⁾ aminiert werden. Die isomeren Aminonicotinverbindungen 7 und 8 wurden getrennt, diazotiert, zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen 9 und 10 verkocht und anschließend im Einschlußrohr in Gegenwart einer äquimolaren Menge Jodwasserstoff mit Methyljodid umgesetzt, wobei das Pyridon-(6) als Hydrojodid gewonnen werden konnte. Nach Freisetzung der Base erfolgte die Aufarbeitung über das Perchlorat. Dieses Pyridon 5a ist im Gegensatz zu dem aus der Hexacyanoferrat(III)-Oxidation gewonnenen optisch aktiven Produkt völlig racemisiert.

Die Synthese des 2-Pyridons gelang auf diese Weise nicht. Bei der Methylierung von Lactamen ohne Hilfsbasen greift das alkylierende Agens zunächst am Sauerstoff an; erst danach erfolgt Umlagerung zum N-Alkylderivat¹¹⁾. Aufgrund der raumerfüllenden Pyrrolidinkomponente in 3-Stellung wird die Ausbildung des im ersten

10 A.E. Tschitschibabin und A.W. Kirssanow, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1163 (1924).

11 R.E. Benson und T.C. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 70, 2117 (1948).



Schritt entstehenden O-Alkylderivates am C-2 offensichtlich stark behindert, wodurch **4a** dann nicht erhalten werden kann.

Zum Ziel führte schließlich ein anderer, von *Tschitschibabin* und *Konowalowa*¹²⁾ am 2-Aminopyridon beschriebener Syntheseweg. Hierfür mußten die isomeren Aminonicotinverbindungen **7** und **8** nach vorherigem Schutz des Pyrrolidinstickstoffs durch äquimolare Mengen Jodwasserstoff mit Methyljodid umgesetzt und die entstandenen Salze **11** und **12** in wässriger Kalilauge hydrolysiert werden. Die Aufarbeitung erfolgte über die Perchlorate.

Die auf diesem Weg gewonnenen Pyridone **4a** und **5a** stimmen in den IR-Lösungsspektren mit denen der durch Hexacyanoferrat(III)-Oxidation erhaltenen Verbin-

12 A.E. Tschitschibabin, R.A. Konowalowa und A.A. Konowalowa, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 814 (1921).

dungen 4 und 5 überein. Erwartungsgemäß unterscheiden sie sich aber in der optischen Drehung und in den Schmelzpunkten der Perchlorate.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren: Varian A 60 A, 60 MHz, inn. Standard TMS, chem. Verschiebung in ppm nach der δ -Skala. *GC*: Hewlett-Packard 5750, Silicongummi-Säule 6 ft., Säulentemp. 250°, N₂-Durchfluß 40 ml/Min., Lösungsmittel: Aceton; Retentionszeit vom Lösungsmittelpeak gerechnet in Min. *DC*: Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Merck); Laufstrecke 15 cm.

Fließmittel I: Aceton/Petroläther (40–60°)/konz. Ammoniak 10+4+1; Fließmittel II: Aceton/Methanol/konz. Ammoniak 10+4+1; Fließmittel III: Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff/Dioxan/Isopropanol/konz. Ammoniak 1+1+3+3+2.

1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridiniumjodid (3)

64,8 g (0,4 Mol) (-) Nicotin und 76,4 g einer 67proz. wäßrigen Jodwasserstoff-Lösung wurden in 600 ml Aethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, in kleinen Anteilen 150 g Methyljodid hinzugegeben und 4 Std. weiter unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Produkt zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurde. Nach Trocknung wurde das Kristallisat in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat alkalisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abziehen des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde getrocknet. Schwach gelbe Kristalle; löslich in Aethanol und Chloroform; schwer löslich in Aceton und Benzol; unlöslich in Aether; Schmp. 164° (Aethanol/Aether); Lit. ⁷⁾ 164°. Ausbeute: 77 g (64 % d. Th.).

C₁₁H₁₇N₂J (304,2) Ber.: C 43,42, H 5,63, N 9,21; Gef.: C 43,63, H 5,66, N 9,26.

Hexacyanoferrat(III)-Oxidation von (3): (-)1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(2) (4) und (-)1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6) (5)

30,4 g (0,1 Mol) 3 wurden in 30 ml Wasser gelöst, gekühlt und unter kräftigem Rühren mit je einer Lösung von 33 g (0,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 75 ml Wasser und 19 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser in kleinen Anteilen versetzt, so daß die Temp. während der Zugabe nicht über +5° anstieg. Nach Hinzufügen von weiteren 33 g (0,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 75 ml Wasser unter den gleichen Bedingungen wurde noch eine Std. unter Kühlung weiter gerührt und die Reaktion durch dreistdg. Rühren bei Raumtemp. vervollständigt. Anschließend wurde die Lösung mit Methylenchlorid 48 Std. perforiert. Nach Trocknung über Kaliumcarbonat wurde das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand i. Vak. bei 1,5 Torr destilliert. Schwach gelbes, teilweise kristallines Produkt. Sdp. _{1,5} 70–148° ziehend.

Abtrennung des Nicotins von 4 und 5

Das Destillat bestehend aus 1, 4 und 5 wurde einer 14stdg. Wasserdampfdestillation unterworfen, womit Nicotin vollständig entfernt werden konnte. Der verbliebene Rückstand wurde mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Methylenchlorid 48 Std. perforiert. Nach Trocknung über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 1,5 Torr destilliert. Farbloses, teilweise kristallines Produkt. Sdp. _{1,5} 118–148°. Ausbeute: 9,8 g (52 % d. Th.).

Trennung von 4 und 5

- a) 9,8 g Destillat, bestehend aus 4 und 5, wurden in 200 ml Wasser gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 70proz. Perchlorsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Die Lösung wurde mit je 1 l Chloroform dreimal 24 Std. perforiert.
- b) Die vereinigten Chloroformextrakte wurden ohne vorherige Trocknung filtriert und i. Vak. bis zur Trübung (nicht zur Trockne!) eingengt. Anschließend wurde Aethanol bis zur Auflösung der Trübung hinzugegeben und mit Aether angefällt. Die über Nacht ausgefallenen Kristalle wurden vom Lösungsmittel befreit und in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit wenigen Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden anschließend i. Vak. bis zur Trübung eingengt, Aethanol bis zur Auflösung der Trübung hinzugegeben und mit Aether angefällt. Das erhaltene Perchlorat wurde durch Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt. Zur Freisetzung der Base wurde das Perchlorat in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat alkalisiert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 1,5 Torr im Kugelrohr destilliert. Das Destillat bestand aus reinem 4.
- c) Die bei a und b vom Chloroform abgetrennten perforierten wäßrigen Lösungen wurden mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand bei 1,5 Torr destilliert. Das Destillat wurde aus Petroläther (40–60°) umkristallisiert. Das kristalline Produkt bestand aus reinem 5.

4-HClO₄: Löslich in Chloroform und Methanol; unlöslich in Aether. Schmp. 115° (Isopropanol).

[C₁₁H₁₇N₂O]ClO₄ (292,7) Ber.: C 45,19, H 5,90, N 9,58; Gef.: C 45,31, H 5,92, N 9,60.

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{\text{NH}} = 2750 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO-N}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C (arom.)}} = 1565 \text{ cm}^{-1}$, 1580 cm^{-1} .

(-)-1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(2) (4): Farblose, an der Luft sehr unbeständige, viskose Flüssigkeit vom Sdp. 1,5 118°; leicht löslich in Wasser, Aethanol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform; löslich in Petroläther (40–60°). Bei Darstellung größerer Mengen gelingt es, leicht zersetzliche Kristalle vom Schmp. 59° (Petroläther 50–70°) zu erhalten.

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu_{\text{CO-N}} = 1650$, $\nu_{\text{C=C (arom.)}} = 1560$; 1585 cm^{-1} . Rf = 0,54

(Fließm. l); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -84,3^{\circ}$ c = 1,468 (Wasser)

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 232 nm (log ε 4,00); 305 nm (log ε 4,09). T_R = 3,8

5-HClO₄: Schwer löslich in Chloroform; unlöslich in Aether. Schmp. 253–255° (Aethanol).

[C₁₁H₁₇N₂O]ClO₄ (292,7) Ber.: C 45,19, H 5,90, N 9,58; Gef.: C 45,38, H 5,88, N 9,48.

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{\text{NH}} = 2700 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO-N}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C (arom.)}} = 1545 \text{ cm}^{-1}$, 1590 cm^{-1} .

(-)-1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6) (5): Farblose, an der Luft unbeständige Kristalle; leicht löslich in Wasser, Aethanol, Benzol und Chloroform; wenig löslich in Petroläther (40–60°). Schmp. 81° (Petroläther 40–60°); Lit. ²⁾ 85°.

IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu_{\text{CO-N}} = 1665$; $\nu_{\text{C=C (arom.)}} = 1540$; 1595 cm^{-1} . Rf = 0,41

(Fließm. l); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59,2^{\circ}$ c = 1,468 (Wasser) Lit. ³⁾ -55,8°

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 232 nm (log ε 4,07); 307 nm (log ε 3,75) T_R = 5,2.

2-Amino-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridin (7)

Darstellung nach ¹⁰). Farblose Kristalle, leicht löslich in Aethanol, Aether und Chloroform; löslich in Ligroin; wenig löslich in Wasser. Schmp. 121–123° (Wasser); Lit. ¹³) 125°. Ausbeute: 25 % d. Th.

IR-Spektrum (CHCl₃): ν -NH₂ = 3270 cm⁻¹, 3465 cm⁻¹; ν -C=C- (arom.) = 1585 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹. Rf = 0,69 (Fließm. II)

In allen übrigen Eigenschaften stimmte die Verbindung mit denen der bei ¹³) beschriebenen überein.

Perchlorat: Schmp. 245–247° (Aethanol)

[C₁₀H₁₇N₃]2ClO₄ (378,2) Ber.: C 31,79, H 4,53, N 11,11; Gef.: C 32,05, H 4,70 N 11,22.

2-Amino-5-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridin (8)

Darstellung nach ¹⁰). Farblose Kristalle, leicht löslich in Aethanol, Aether und Chloroform; löslich in Wasser und Ligroin. Schmp. 66° (Ligroin); Lit. ¹⁰) 66°. Ausbeute: 39 % d. Th.

IR-Spektrum (CHCl₃): ν -NH₂ = 3400 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹, ν -C=C- (arom.) = 1570 cm⁻¹, 1615 cm⁻¹. Rf = 0,55 (Fließm. II)

In allen übrigen Eigenschaften stimmt die Verbindung mit denen der bei ¹⁰) beschriebenen überein.

Perchlorat: Schmp. 180° (Aethanol/Aether)

[C₁₀H₁₇N₃] 2ClO₄ (378,2) Ber.: C 31,79, H 4,53, N 11,11; Gef.: C 31,87, H 4,48, N 11,21.

2-Hydroxy-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridin (9)

Darstellung nach ¹³). Schmp. 119–120° (Ligroin); Lit. ¹³) 121–123°. Ausbeute: 43 % d. Th.

IR-Spektrum (KBr): ν -NH-Val., -OH-Val. = 2500–3000 cm⁻¹ (breit); ν -CO-NH- = 1640 cm⁻¹; ν -C=C- (arom.) = 1555 cm⁻¹, 1615 cm⁻¹. Rf = 0,58 (Fließm. III)

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 230 nm (log ϵ 3,84); 303 nm (log ϵ 3,58)

Perchlorat: Schmp. 211–213° (Aethanol)

[C₁₀H₁₅N₂O]ClO₄ (278,7) Ber.: C 43,11, H 5,42, N 10,06; Gef.: C 43,21, H 5,64, N 10,12.

IR-Spektrum (KBr): ν -NH-Val.; -OH-Val. = 2500–3100⁻¹ (breit); ν -CO-NH- = 1645 cm⁻¹; ν -C=C- (arom.) = 1565 cm⁻¹, 1615 cm⁻¹.

Versuch zur Darstellung von 1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(2) 4a

- a) 1,5 g 9 wurden in 20 ml Aethanol gelöst. Nach Zugabe von 2 g 67proz. wäßriger Jodwasserstoff-Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Aethanol/Aether umkristallisiert. Das getrocknete Produkt (2 g) wurde in 50 ml Methyljodid suspendiert und 7 Std. bei 110° im Bombenrohr erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Methyljodids verbliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Methyl-

13 A.E. Tschitschibabin und C.A. Buholz, J. Russ. phys.-chem. Soc. 50, 548 (1920).

chlorid ausgeschüttelt. Aus dem Rückstand der zuvor über Kaliumcarbonat getrockneten und anschließend eingedampften Methylenchloridlösung konnte **4a** weder isoliert noch nachgewiesen werden.

- b) Eine Wiederholung des Ansatzes unter Zusatz von 5 ml Methanol zur Lösung des Methyljodids und anschließende Erhöhung der Reaktionstemp. auf 150° ergab ebenfalls kein **4a**.

2-Hydroxy-5-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridin (10)

Darstellung nach ¹⁰⁾. Farblose Kristalle, leicht löslich in Aceton, Aethanol und Chloroform; löslich in Wasser und Ligroin. Schmp. 103° (Ligroin); Lit. ¹⁰⁾ 103–104°. Ausbeute: 1,9 g (63 % d. Th.) ausgehend von 3,5 g **8**.

IR-Spektrum (KBr): ν -NH-Val.; -OH-Val. = 2500–3200 cm^{-1} (breit); ν -CO-NH- = 1655 cm^{-1} ; ν -C=C- (arom.) = 1545 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} . Rf = 0,52 (Fließm. III)

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 230 nm (log ϵ 4,04); 305 nm (log ϵ 3,68)

Perchlorat: Schmp. 164–165° (Aethanol/Aether)

[C₁₀H₁₅N₂O]ClO₄ (278,7) Ber.: C 43,11, H 5,42, N 10,06; Gef.: C 43,35, H 5,32, N 10,13.

IR-Spektrum (KBr): ν -NH-Val.; -OH-Val. = 2500–3300 cm^{-1} (breit); ν -CO-NH- = 1675 cm^{-1} ; ν -C=C- (arom.) = 1610 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} .

1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6) (5a) aus 10

Analog zum Versuch der Darstellung von **4a**. Ausbeute: 0,8 g (39 % d. Th.) ausgehend von 1,9 g **10**.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$; c = 1,468 (Wasser) In allen anderen Daten identisch mit **5**.

Perchlorat: Schmp. 258–260° (Aethanol)

[C₁₁H₁₇N₂O]ClO₄ (292,7) Ber.: C 45,19, H 5,90, N 9,58; Gef.: C 45,48, H 5,75, N 9,48.

In allen anderen Daten identisch mit dem Perchlorat von **5**.

1-Methyl-2-amino-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridiniumjodid-hydrojodid (11)

35,6 g (0,2 Mol) **7** und 38,2 g 67proz. Jodwasserstoff-Lösung wurden in 350 ml Aethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Lösung wurden 150 g Methyljodid in kleinen Anteilen hinzugegeben und 6 Std. weiter gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. konnte die Reaktionslösung mit Aether angefällt und zur Kristallisation über Nacht kaltgestellt werden. Schwach gelbe Kristalle, löslich in Methanol und Aethanol. Schmp. 255–257° (Aethanol). Ausbeute: 64 g (72 % d. Th.)

[C₁₁H₁₈N₃]J · HJ (447,1) Ber.: C 29,52, H 4,28, N 9,40; Gef.: C 29,44, H 4,25, N 9,34.

1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(2) (4a)

44,7 g (0,1 Mol) **11** wurden mit 28 g Kaliumhydroxid 24 Std. in 200 ml Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Aethers verbliebene Produkt löste man in 500 ml Wasser und unterwarf es zur Entfernung des Nebenproduktes **7** einer 8-stdg. Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wurde mit Natriumcarbonat gesättigt, mit Petroläther (40–60°) ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das ölige Produkt konnte über das Perchlorat gereinigt werden.

Zur Freisetzung der Base wurde das Perchlorat in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat gesättigt, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand der eingedampften Methylenchloridlösung bei 118° und 1,5 Torr destilliert. Das Destillat bestand aus reinem 4a. Ausbeute: 6,2 g (32 % d. Th.). $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$; $c = 1,468$ (Wasser). In allen anderen Daten identisch mit 4.

Perchlorat: Schmp. 145–147° (Isopropanol)

$[C_{11}H_{17}N_2O]ClO_4$ (292,7) Ber.: C 45,19, H 5,90, N 9,58; Gef.: C 45,14, H 5,93, N 9,35.

IR-Spektrum (KBr): Die Banden unterschieden sich von denen des Perchlorats von 4 durch unterschiedliche Intensität, besonders im Fingerprint-Bereich.

1-Methyl-2-amino-5-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridiniumjodid-hydrojodid (12)

Aus 8 analog der Darstellung von 11. Schwach gelbe Kristalle, löslich in Methanol, schwer löslich in Aethanol. Schmp. 274–276° (Methanol). Ausbeute: 68 g (76 % d. Th.) ausgehend von 35,6 g 8.

$[C_{11}H_{18}N_3]J \cdot HJ$ (447,1) Ber.: C 29,52, H 4,28, N 9,40; Gef.: C 29,65, H 4,19, N 9,36.

1-Methyl-3-[1-methyl-pyrrolidyl-(2)]-pyridon-(6) (5a)

Aus 12 analog der Darstellung von 4a aus 11. Ausbeute: 7,8 g (41 % d. Th.). $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$; $c = 1,468$ (Wasser)

In allen anderen Daten identisch mit 5.

Perchlorat: Schmp. 258–260° (Aethanol)

$[C_{11}H_{19}N_2O]ClO_4$ (292,7) Ber.: C 45,19, H 5,90, N 9,58; Gef.: C 45,40, H 5,69, N 9,56.

In allen anderen Daten identisch mit dem Perchlorat von 5.

Anschrift: Prof. Dr. H. Möhrle, 1 Berlin 33, Königin-Luise-Straße 2 + 4.

[Ph 567]

Rolf Haller und Rolf Kohlmorgen

Synthese und Struktur substituierter N-Benzyl-piperidon-carbonsäureester

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Eingegangen am 9. April 1975)

Es wird über die Synthese einer Reihe substituierter Piperidonmonocarbonsäureester berichtet. Ausgangsverbindung für den Piperidonringschluß ist Trioxotetrahydropyran, das mit Alkoholen zu Acetondicarbonsäuremonoalkylestern umgesetzt wird. Aus den spektroskopischen Daten der isolierten Piperidone werden Rückschlüsse auf Konfiguration und Konformation gezogen.