

74. Über die diastereomeren Cycloheptano-2,3-pyrrolidine

von V. Prelog und U. Geyer.

(29. III. 45.)

Die diastereomeren Cycloheptano-2,3-pyrrolidine VIa und VIb sind deshalb interessant, weil man erwarten konnte, dass sie sich zu einem Stickstoffanalogon VII des Kohlenwasserstoffs Azulen¹⁾ dehydrieren lassen würden.

Die hydrierten bicyclischen Basen VIa und VIb liessen sich auf dem durch die Formeln I—VI wiedergegebenen Wege herstellen²⁾. Die Kalium-Verbindung des Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters wurde mit β -Phenoxy-äthyl-bromid umgesetzt und der erhaltene β -Keto-carbonsäure-ester I mit methylalkoholischer Kalilauge gespalten. Als Hauptprodukt bildete sich dabei das 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2) (II); daneben entstanden etwa 8% d. Th. an α -(β -Phenoxy-äthyl)-korksäure (III). Die Spaltung mit Lauge verläuft demnach in diesem Falle verschieden von der früher beschriebenen Spaltung des analogen 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters, aus welchem unter gleichen Bedingungen 75% an α -(β -Phenoxy-äthyl)-adipinsäure erhalten wurden²⁾. Das Oxim des 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanons-(2) gab bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol ein Gemisch der diastereomeren 1-(β -Phenoxy-äthyl)-2-amino-cycloheptane (IV). Wir verzichteten auf die Isolierung der Isomeren und führten das Reduktionsprodukt durch Erhitzen im Einschlussrohr mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in das Gemisch der diastereomeren 1-(β -Brom-äthyl)-2-amino-cycloheptan-hydrobromide (V) über. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge entstand daraus ein Gemisch der diastereomeren Cycloheptano-2,3-pyrrolidine (VIa und VIb). Die Trennung der beiden Isomeren gelang durch chromatographische Analyse der N-Benzoyl-Derivate an Aluminiumoxyd. Aus den reinen N-Benzoyl-Derivaten wurden dann die freien Basen durch Hydrolyse mit Salzsäure erhalten. Da die physikalischen Eigenschaften — Dichte und Brechung — der beiden Cycloheptano-2,3-pyrrolidine sehr nahe beieinander liegen, stellten wir zur Charakterisierung der beiden Diastereomeren mehrere krystallisierte Derivate her.

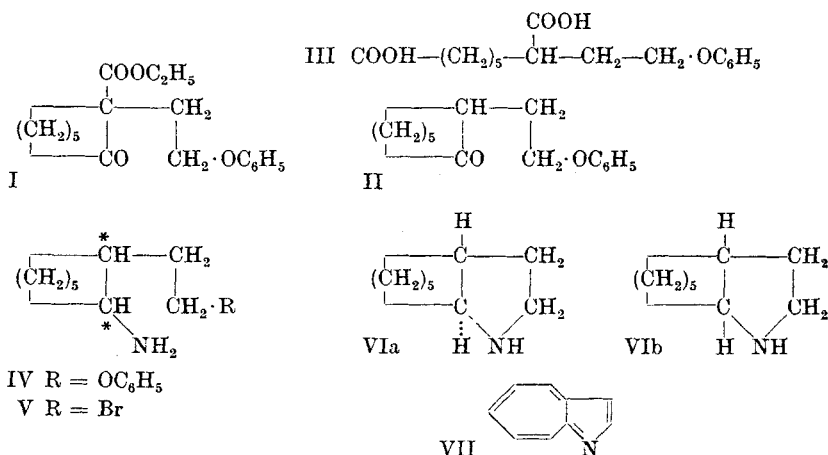
Vor kurzem haben wir die Synthese eines Cyclopentano-2,3-pyrrolidins auf einem analogen Wege beschrieben. Die Reduktion des 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cyclopentanon-(2)-oxims mit Natrium und ab-

¹⁾ Vgl. *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

²⁾ Vgl. dazu die Herstellung von Cyclopentano-2,3-pyrrolidin von *V. Prelog* und *S. Szpilfogel*, *Helv.* **28**, 178 (1945).

solutem Alkohol verlief jedoch im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion in der Cycloheptan-Reihe sterisch sehr einheitlich und so konnten wir in diesem Falle nur eine diastereomere bicyclische Base erhalten, während uns beim vorliegenden Beispiel die sterisch uneinheitlich verlaufende Reduktion des 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2)-oxims die Herstellung der beiden Cycloheptano-2,3-pyrrolidine ermöglichte.

Trotz mehrerer Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ist es uns bisher nicht gelungen, aus den Cycloheptano-2,3-pyrrolidinen definierte Dehydrierungsprodukte zu erhalten. Das zuerst angestrebte Ziel, die Herstellung eines Stickstoffanalogons des Azulens, konnte demnach nicht erreicht werden.



Experimenteller Teil¹⁾.

1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (I).

Analog der früher beschriebenen²⁾ Herstellung von 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester wurden 64,1 g Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester³⁾ zuerst mit 14,4 g Kalium in 250 cm³ Benzol umgesetzt und dann mit 1,1 g Natriumjodid, 5 cm³ absolutem Alkohol und 82,0 g β -Phenoxy-äthyl-bromid in 100 cm³ Benzol 26 Stunden erhitzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielten wir 84,4 g eines schwach gelblichen Öls, welches bei 0,1 mm zwischen 135–160° destillierte. Zur Analyse wurde noch dreimal im Hochvakuum fraktioniert.

$$d_4^{20} = 1,1102; n_D^{20} = 1,5162; n_D^{20} = 1,5198; n_\beta^{20} = 1,5289; n_\gamma^{20} = 1,5364$$

4,133 mg Subst. gaben 10,773 mg CO₂ und 2,985 mg H₂O

$$\begin{array}{lcl} \text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4 & \text{Ber. C} & 71,02 \quad \text{H} \quad 7,95\% \\ & \text{Gef. „} & 71,13 \quad \text{„} \quad 8,08\% \end{array}$$

1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2) (II).

84,9 g des rohen β -Keto-esters wurden mit 700 cm³ n. methylalkoholischer Kalilauge über Nacht stehen gelassen und darauf 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Helv. **28**, 179 (1945).

³⁾ Helv. **27**, 1856 (1944).

dem Abdestillieren des Methylalkohols erhielten wir auf übliche Weise 67,2 g neutrale Anteile. Da durch mehrfache fraktionierte Destillation im Vakuum aus diesen kein analysenreines 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2) erhalten werden konnte, wurde ein kleiner Teil davon mit *Girard*-Reagens T behandelt. 1,40 g der neutralen Anteile wurden in 20 cm³ absolutem Methanol gelöst und 1 Stunde mit 1,50 g *Girard*-Reagens T und 0,9 cm³ Eisessig gekocht. Das auf -10° abgekühlte Reaktionsprodukt wurde mit 15 g Eis, 15 g Wasser und 0,75 g Natriumcarbonat versetzt und sofort fünfmal bei -5° mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen des ätherischen Auszuges blieben 110 mg eines Rückstandes zurück, welcher aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert bei $96,5^{\circ}$ schmolz und als α, β -Diphenoxy-äthan¹⁾ identifiziert werden konnte. Die wässrige Lösung, welche die ketonischen Anteile enthielt, wurde mit 12 cm³ 4-n. Schwefelsäure versetzt, mit Äther überschichtet und bei Zimmertemperatur 20 Stunden stehen gelassen. Durch Ausschütteln mit Äther erhielten wir 1,24 g eines farblosen Öls, welches im *Hickman*-Kolben bei 0,3 mm zwischen $120-122^{\circ}$ destillierte. Die Hauptfraktion (1,11 g, 82% d. Th.) wurde zur Analyse nochmals mit einer Mikrokolonne nach *L. C. Craig* rektifiziert.

4,026 mg Subst. gaben 11,436 mg CO₂ und 3,106 mg H₂O
 $C_{15}H_{20}O_2$ Ber. C 77,55 H 8,68%
 Gef. „ 77,52 „ 8,63%

Oxim. 50,0 g des rohen Ketons wurden durch 6-stündiges Kochen am Rückfluss mit einer filtrierten Hydroxylamin-acetat-Lösung aus 22,0 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 50,0 g Natriumacetat in 250 cm³ Methanol umgesetzt.

Nach dem Einengen der methanolischen Lösung wurde sie mit etwas heissem Wasser versetzt und bei -10° krystallisieren gelassen. Durch Umlösen der ausgeschiedenen Krystalle aus Petroläther erhielten wir 42,6 g eines bei $66-68^{\circ}$ schmelzenden Produktes, welches aus demselben Lösungsmittel bis zum konstanten Smp. $71,5-72^{\circ}$ umkristallisiert wurde. Zur Analyse wurde bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,852 mg Subst. gaben 10,308 mg CO₂ und 2,916 mg H₂O
 $C_{15}H_{21}O_2N$ Ber. C 72,84 H 8,56%
 Gef. „ 73,03 „ 8,47%

α -(β -Phenoxy-äthyl)-korksäure (III).

Neben den neutralen Anteilen wurden bei der Spaltung des 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit methanolischer Kalilauge 6,14 g (8% d. Th.) saure Anteile erhalten. Zur Reinigung führten wir die Säure in ihren Dimethylester über. 0,48 g der Säure wurden mit 25 cm³ 3,6-proz. methanolischer Salzsäure 48 Stunden stehen gelassen und dann 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Ester wurde auf übliche Weise isoliert und zur Analyse zweimal im Kragenkolben bei 0,01 mm (Badtemperatur $185-192^{\circ}$) destilliert; Ausbeute 0,40 g.

3,448 mg Subst. gaben 8,484 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O
 $C_{18}H_{26}O_3$ Ber. C 67,06 H 8,13%
 Gef. „ 67,15 „ 8,02%

0,30 g des Dimethylesters gaben nach 3-stündigem Kochen mit 20 cm³ 1-n. methanolischer Kalilauge 270 mg einer krystallinen Säure, welche zur Analyse aus Benzol-Petroläther umgelöst und bei 75° im Hochvakuum getrocknet wurde; Smp. $101,5-105,5^{\circ}$.

3,802 mg Subst. gaben 9,091 mg CO₂ und 2,541 mg H₂O
 $C_{18}H_{22}O_3$ Ber. C 65,29 H 7,53%
 Gef. „ 65,25 „ 7,48%

¹⁾ Das für die Synthese verwendete und nach *Organic Syntheses* 9, 72 (1929) hergestellte β -Phenoxy-äthyl-bromid enthielt trotz sorgfältigem Fraktionieren etwas α, β -Diphenoxy-äthan.

1-(β -Phenoxy-äthyl)-2-amino-cycloheptane (IV).

In einem mit *Dimroth*-Kühler und Rührer versehenen Dreihalskolben wurden zu einer siedendheissen Lösung von 20,0 g 1-(β -Phenoxy-äthyl)-cycloheptanon-(2)-oxim in 1 Liter absolutem Alkohol innert 15 Minuten durch ein etwa 1 m langes, mit Wasser gekühltes, breites Steigrohr 100 g Natrium zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten hatte sich das Natrium vollständig gelöst. Aus dem mit 1 Liter Wasser verdünnten Gemisch destillierte man zuerst den Alkohol ab, worauf die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen und auf übliche Weise in neutrale und basische Anteile aufgetrennt wurden. Die neutralen Anteile bestanden aus dem unveränderten Ausgangsmaterial, von welchem 1,77 g regeneriert werden konnten. Durch Destillation der Basen in einem *Hickman*-Kolben erhielten wir 15,5 g (90% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp._{0,01 mm} 117—118°. Zur Analyse wurde nochmals rektifiziert.

3,690 mg Subst. gaben 10,428 mg CO₂ und 3,249 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₃ ON	Ber. C 77,20	H 9,94%
Gef. „	77,12	„ 9,85%

Mit Pikrinsäure gab die Base, welche offenbar ein Gemisch der Diastereomeren darstellt, ein aus wässrigem Methanol in gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 146—147°, welches zur Analyse bei 40° im Hochvakuum getrocknet wurde.

3,716 mg Subst. gaben 7,440 mg CO₂ und 1,855 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₆ O ₈ N ₄	Ber. C 54,54	H 5,67%
Gef. „	54,64	„ 5,60%

1-(β -Brom-äthyl)-2-amino-cycloheptane (V).

13,6 g des 1-(β -Phenoxy-äthyl)-2-amino-cycloheptans wurden mit 10 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure neutralisiert und zur Trockne im Vakuum eingedampft. Das erhaltene Hydrobromid erhitzen wir mit 90 cm³ 68-proz. Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr 3 Stunden auf 90—100°. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Benzol ausgeschüttelt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch Auflösen des Trockenrückstandes in Aceton und Übersichten mit Äther liessen sich nur 3,35 g eines zwar krystallinen, aber uneinheitlichen Hydrobromids erhalten, dessen weitere Reinigung nur mit grossen Verlusten möglich war. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde ein öliges Produkt erhalten. Wir verzichteten deshalb auf eine Isolierung der beiden Isomeren und verwendeten für den Ringschluss die uneinheitlichen Gemische der Hydrobromide. Sowohl das krystallisierte, als auch das ölige Präparat gaben dabei die beiden diastereomeren Cycloheptano-2,3-pyrrolidine.

Aus dem erwähnten krystallinen Hydrobromid wurde mit Pikrinsäure ein Pikrat hergestellt, welches nach Umlösen aus 50-proz. Methanol in hellgelben Nadeln vom Smp. 104—105° krystallisierte. Zur Analyse wurde bei 45° im Hochvakuum getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 5,625 mg CO₂ und 1,592 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₁ O ₇ N ₄ Br	Ber. C 40,10	H 4,71%
Gef. „	40,18	„ 4,66%

Cycloheptano-2,3-pyrrolidine (VI).

13,42 g des nichtkrystallisierten Gemisches der beiden 1-(β -Brom-äthyl)-2-amino-cycloheptan-hydrobromide wurden in 5 Liter Wasser gelöst und die Lösung in 8 Liter 0,1-n. Natronlauge während 12 Stunden bei 45—50° unter Rühren eingetropft. Aus dem Reaktionsgemisch wurden die flüchtigen Basen mit Wasserdampf destilliert und auf übliche Weise durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers mit einer *Widmer*-Kolonnen destillierten wir den Rückstand in einem *Hickman*-Kolben, wobei das Gemisch der Cycloheptano-2,3-pyrrolidine als ein farbloses Öl bei 11 mm zwischen 80—85° überging; Ausbeute 5,32 g (86% d. Th.). Ein zur Analyse nochmals rektifiziertes Produkt zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp._{12 mm} 85–86°; $d_4^{20} = 0,9445$; $n_D^{20} = 1,4891$; $n_D^{20} = 1,4916$; $n_D^{20} = 1,4982$; $n_D^{20} = 1,5032$

3,772 mg Subst. gaben 10,744 mg CO₂ und 4,130 mg H₂O

3,652 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (23°, 727 mm)

C₉H₁₇N Ber. C 77,63 H 12,31 N 10,06%

Gef. „ 77,73 „ 12,27 „ 10,27%

Zur Trennung der beiden Diastereomeren wurde das Gemisch benzoyleiert. 4,33 g des Basengemisches in 5 cm³ Äther und 1,8 g Kaliumhydroxyd in 7 cm³ Wasser wurden durch starkes Schütteln in eine Suspension übergeführt und dazu 4,4 g Benzoylchlorid in 6 cm³ Äther tropfenweise zugegeben. Nach 2 Stunden Stehen konnten die Benzoyl-Derivate auf übliche Weise durch Ausschütteln mit Äther, Waschen mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure und Eindampfen der ätherischen Lösung gewonnen werden. Das erhaltene Produkt schmolz bei etwa 80–86° und wog 7,19 g (95% d. Th.). Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Petroläther liess sich daraus das Benzoyl-Derivat des α -Isomeren vom Smp. 107–108,5° gewinnen. Die Isolierung der beiden Isomeren gelang jedoch nur durch Anwendung chromatographischer Analyse.

3,6 g des Gemisches der N-Benzoyl-Derivate wurden an 110 g Aluminiumoxyd (Aktivität 1–2)¹⁾ chromatographiert. Pro Fraktion wurden je 150 cm³ des Eluats aufgefangen (vgl. Tab. 1).

Die Fraktionen 1–6 enthielten praktisch reines N-Benzoyl- α -cycloheptano-2,3-pyrrolidin, die Fraktionen 16–19 N-Benzoyl- β -cycloheptano-2,3-pyrrolidin. Aus den Zwischenfraktionen 7–15 konnten durch Wiederholung der chromatographischen Trennung weitere Mengen der reinen Isomeren gewonnen werden.

Tabelle 1.

Nr.	Eluierungsmittel	Eluat g	
1–6	Benzol	2,00	Smp. 107–108,5°
7	Benzol	0,09	Smp. 104–105°
8	Benzol	0,08	Smp. 100–102°
9	Benzol	0,07	Smp. 89–95°
10	Benzol	0,06	Smp. 87–89°
11	Benzol	0,05	Smp. 80–86°
12	Benzol	0,05	Smp. 87,5–88,5°
13	Äther	0,17	Smp. 71–77°
14	Äther	0,21	Smp. 71–73°
15	Äther	0,16	Smp. 72–80°
16–19	Äther	0,36	Smp. 82–86°
20–25	Äther	0,19	Smp. 73–78°
26–27	Äther	Spuren	
28	Methanol	0,09	ölige

α -Cycloheptano-2,3-pyrrolidin.

N-Benzoyl-Derivat. Durch Umlösen aus Petroläther erhielten wir aus den Fraktionen 1–6 des Chromatogramms (Tabelle 1) farblose Blättchen vom Smp. 109°, welche zur Analyse bei 40° im Hochvakuum getrocknet wurden.

3,672 mg Subst. gaben 10,613 mg CO₂ und 2,847 mg H₂O

C₁₆H₂₁ON Ber. C 78,97 H 8,70%

Gef. „ 78,87 „ 8,68%

¹⁾ H. Brockmann und H. Schodder, B. 74, 73 (1941).

Zur Herstellung der freien Base wurden 3,03 g des N-Benzoyl-Derivates mit 30 cm³ konz. Salzsäure 15 Stunden am Rückfluss verseift. Die Benzoesäure und das unverseifte Ausgangsmaterial (10 mg) wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wässrigen salzsauren Lösung wurde die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Zur Analyse fraktionierten wir zuerst in einer Mikro-Kolonne nach L. C. Craig und destillierten darauf in einem Hickman-Kolben. Das erhaltene farblose Öl zeigte folgende Eigenschaften: Sdp._{11 mm} 86—87°; d₄²⁰ = 0,9440; n_D²⁰ = 1,4891; n_D²⁰ = 1,4914; n_B²⁰ = 1,4982; n_γ²⁰ = 1,5033

Mol. Refraktion	M _α	M _D	M _γ - M _α
Ber. C ₉ H ₁₇ N ^(-C)	42,76	42,96	1,112
Gef.	42,58	42,75	1,046
EM	- 0,18	- 0,21	0,066
ΣM	- 0,13	- 0,15	- 6%

3,276 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

C₉H₁₇N Ber. N 10,06 Gef. N 9,97%

Bei einem Hydrierungsversuch (110 mg Base in 5 cm³ Feinsprit, Katalysator aus 10 mg vorhydriertem Platinoxid) wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

Das Pikrat der Base krystallisierte aus wässrigem Alkohol in tiefgelben Nadeln vom Smp. 139—140°. Zur Analyse wurde bei 45° im Hochvakuum getrocknet.

3,848 mg Subst. gaben 6,935 mg CO₂ und 1,841 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₇N₄ Ber. C 48,90 H 5,47%

Gef. „ 49,18 „ 5,35%

Das N-3,5-Dinitro-benzoyl-Derivat bildete nach Umlösen aus Benzol-Petrol-äther gelbliche Prismen vom Smp. 144—145°. Zur Analyse wurde bei 85° im Hochvakuum getrocknet.

3,665 mg Subst. gaben 7,743 mg CO₂ und 1,894 mg H₂O

C₁₆H₁₉O₅N₃ Ber. C 57,65 H 5,75%

Gef. „ 57,66 „ 5,78%

Das N-Phenyl-harnstoff-Derivat krystallisierte beim Zusammengeben von Phenylisocyanat mit der Base in farblosen verfilzten Nadeln, die sich aus Benzol-Petrol-äther umlösen liessen. Zur Analyse wurde die bei 160° schmelzende Verbindung bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,884 mg Subst. gaben 10,625 mg CO₂ und 2,970 mg H₂O

C₁₆H₂₂ON₂ Ber. C 74,38 H 8,58%

Gef. „ 74,65 „ 8,56%

β-Cycloheptano-2,3-pyrrolidin.

N-Benzoyl-Derivat. Aus den Fraktionen 16—19 des Chromatogramms erhielten wir durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther farblose Blättchen, welche bei 86—87° schmolzen und mit dem N-Benzoyl-Derivat des α-Isomeren eine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,794 mg Subst. gaben 10,962 mg CO₂ und 2,909 mg H₂O

C₁₆H₂₁ON Ber. C 78,97 H 8,70%

Gef. „ 78,85 „ 8,58%

Die durch Verseifung des N-Benzoyl-Derivates mit Salzsäure erhaltene freie Base zeigte folgende Eigenschaften: Sdp._{11 mm} 82—85°; d₄²⁰ = 0,9461; n_D²⁰ = 1,4892; n_D²⁰ = 1,4919; n_B²⁰ = 1,4983; n_γ²⁰ = 1,5033.

Mol. Refraktion	M _α	M _D	M _γ - M _α
Ber. C ₉ H ₁₇ N(-C) ₁	42,76	42,96	1,112
Gef.	42,49	42,68	1,038
EM	- 0,27	0,28	- 0,074
Σ M	- 0,20	- 0,20	- 7%

2,780 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N₂ (16°, 734 mm)

C₉H₁₇N Ber. N 10,06 Gef. N 10,06%

Ein Hydrierungsversuch (70 mg Base in 5 cm³ Feinsprit, Katalysator aus 10 mg vorhydriertem Platinosyd) fiel negativ aus.

Die Base gab nach der Benzoylierung wieder das ursprüngliche N-Benzoyl-Derivat, welches sich auch bei der chromatographischen Analyse als vollkommen einheitlich zeigte. Sie verträgt demnach das Kochen mit Salzsäure und lagert sich dabei nicht einmal teilweise in die stereoisomere Base um.

Das Pikrat bildete aus Benzol gelbe Nadeln vom Smp. 120—121°. Zur Analyse wurde 48 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,794 mg Subst. gaben 6,802 mg CO₂ und 1,870 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₇N₄ Ber. C 48,90 H 5,47%

Gef. „ 48,93 „ 5,51%

Das N-3,5-Dinitro-benzoyl-Derivat krystallisierte aus Benzol-Petroläther in gelblichen Nadeln vom Smp. 123°, welche mit dem N-3,5-Dinitro-benzoyl-Derivat des α-Isomeren eine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Zur Analyse wurde bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,879 mg Subst. gaben 8,209 mg CO₂ und 2,006 mg H₂O

C₁₆H₁₉O₅N₃ Ber. C 57,65 H 5,75%

Gef. „ 57,75 „ 5,79%

Das N-Phenyl-harnstoff-Derivat schmolz nach Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 132—133,5° und gab mit dem entsprechenden Derivat des α-Isomeren ebenfalls eine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,677 mg Subst. gaben 10,004 mg CO₂ und 2,826 mg H₂O

C₁₆H₂₂ON₂ Ber. C 74,38 H 8,58%

Gef. „ 74,25 „ 8,60%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

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