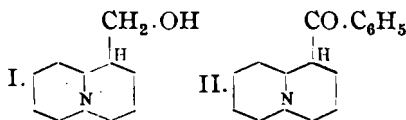


## 100. K. Winterfeld: Erwiderung auf die Veröffentlichung von Cl. Schöpf, E. Schmidt und W. Braun: „Zur Kenntnis des Lupinins“,

(Eingegangen am 26. Januar 1931.)

Zu den Ausführungen der obengenannten Autoren bezüglich unserer Arbeit „Über die Konstitution des Lupinins“<sup>1)</sup> habe ich folgendes zu bemerken<sup>2)</sup>: Der von uns durchgeführte Abbau des Lupinins hat durch die Auffindung der Chinolinsäure und  $\beta$ -Methyl-pyridin- $\alpha$ -carbonsäure die von Karrer als am wahrscheinlichsten angesehene Formel I weitgehend sichergestellt. Es ist erfreulich, daß Cl. Schöpf<sup>3)</sup> und Mitarbeiter diese Formel insofern stützen können, als das Jodmethylat des von ihnen dargestellten Phenylketons (II) das Verhalten eines  $\beta$ -Amino-ketons zeigt. Ein Ergebnis, das mit der von uns erwiesenen Formel im Einklang steht, jedoch für die Haftstelle des Stickstoffatoms im Lupinin-Molekül zwei Möglichkeiten zuläßt.



Unsere Feststellung, daß neben dem Lupinin in der gelben Lupine eine zweite, strukturisomere Base, das Allo-lupinin, vorhanden ist, stützt sich auf die Tatsache, daß wir bei unserem Abbau neben den oben angeführten beiden Pyridin-carbonsäuren noch die  $\alpha$ -Methyl-pyridin- $\alpha'$ -carbonsäure

auffanden. Das Vorliegen dieser Säure haben wir, wie aus dem experimentellen Teil unserer Arbeit ersichtlich ist, sowohl durch Vergleich der freien Säure, als auch ihres Chlorhydrates und Kupfersalzes in bezug auf Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit den entsprechenden synthetisch dargestellten Verbindungen hinlänglich bewiesen. Wir zweifeln daher nicht an der Richtigkeit unseres Befundes trotz der von Cl. Schöpf erhobenen Bedenken.

Unsere Annahme, daß die Säure  $C_{10}H_{13}O_2N$  die  $\alpha$ -*n*-Butyl-pyridin- $\alpha'$ -carbonsäure darstellt, stützt sich sowohl auf den positiven Ausfall der Eisensalz-Reaktion des Oxydations-Rohproduktes, als auch des aus dem Kupfersalz dargestellten reinen Kaliumsalzes dieser Säure. In dem positiven Ausfall dieser Reaktion sehen wir einen deutlichen Hinweis — wenn auch keinen absolut sicheren Beweis — für das Vorliegen einer Pyridin- $\alpha$ -carbonsäure; daher haben wir auch die Synthese dieser Säure in unserer Veröffentlichung angekündigt.

In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß wir sowohl die  $\alpha$ -Methyl-pyridin- $\alpha'$ -carbonsäure, als auch die  $C_{10}H_{13}O_2N$ -Säure aus einem Lupinin erhielten (Ansatz 1 und 2), das aus Merckschem Roh-Lupinin durch wiederholtes Umlösen aus Petroläther erhalten war und den Schmp. 63–65° besaß (Schmp. des Reinst-Lupinins: 68–69°)<sup>4)</sup>. Bei einem anderen

1) K. Winterfeld u. F. W. Holschneider, B. **64**, 137 [1931].

2) Von einer ausführlichen Behandlung der zur Diskussion stehenden Punkte in unserer I. Mitteilung ist aus redaktionellen Gründen Abstand genommen worden, zumal da die Absicht bestand, in einer weiteren Arbeit darauf einzugehen.

3) vgl. die voranstehende Abhandlung, die mir Hr. Schöpf freundlichst zur Kenntnisnahme übermittelt hatte.

4) Hierzu ist zu bemerken, daß man den Schmp. von Reinst-Lupinin durch weiteres Umkrystallisieren noch um 1–2° erhöhen kann.

Oxydationsansatz (Ansatz 3), bei dem wir von Merckschem Reinst-Lupinin (Schmp. 68—69<sup>0</sup>) ausgingen, konnten wir die  $\alpha$ -Methyl-pyridin- $\alpha'$ -carbonsäure, ebenso die  $C_{10}H_{13}O_2N$ -Säure nicht fassen, sondern wir fanden hier nur die Chinolinsäure. Infolgedessen folgerten wir, daß das Lupinin von einer struktur-isomeren Base, dem Allo-lupinin, „begleitet“ ist<sup>5</sup>). Das Nicht-auffinden der  $\alpha$ -Methyl-pyridin- $\alpha'$ -carbonsäure bei diesem Ansatz führen wir darauf zurück, daß hier die das Lupinin begleitende struktur-isomere Base nur noch in sehr geringer Menge vorhanden ist und sich daher dem Nachweis entzogen hat, zumal wir bei diesem Ansatz stärker oxydierten.

Was nun die von uns in Erwägung gezogene Erscheinung der *cis-trans*-Isomerie anbelangt, so haben wir hier in der Tat die Dekalin-Isomerie im Auge gehabt. Wir gingen hierbei von dem Gedanken aus, daß in einem solchen bicyclischen Ringsystem, wie es durch unseren Abbau für das Lupinin sichergestellt ist, die Valenzen des 3-wertigen Stickstoffs im Raum nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind<sup>6</sup>).

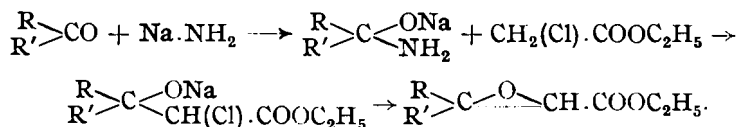
Die allerdings bisher noch nicht beobachtete Annahme, daß in einem solchen bicyclischen Ringsystem der Stickstoff stabil werden kann, erschien uns nicht unwahrscheinlich und der Aufwerfung und Nachprüfung dieser Frage wert. Daß der koordinativ 4-wertige Stickstoff bei den Halogenalkylen und Salzen des Lupinins die Erscheinung der Dekalin-Isomerie zeigen wird, haben wir auf Grund der oben angestellten Erwägungen erwartet und freuen uns, daß Cl. Schöpf zwei in diesem Sinne „*cis-trans*-isomere Jodmethylate“ allem Anscheine nach gefunden hat.

### 101. B. N. Rutowski und N. A. Dajew: Über die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit Monochlor-essigsäure-estern.

[Aus d. Laborat. für ätherische Öle u. Riechstoffe d. Mendelejewschen Chem.-technolog. Instituts, Moskau.]

(Eingegangen am 19. Januar 1931.)

Claisen<sup>1)</sup> und Darzens<sup>2)</sup> zeigten, daß bei der Einwirkung von Natrium-amid auf eine ätherische Lösung von Monochlor-essigsäure-ester und Aldehyden oder Ketonen eine eigenartige Kondensation stattfindet, und daß dabei die entsprechenden Glycidsäure-Derivate entstehen. Nach den Angaben von Claisen verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



Über die Bildung von Amino-alkoholaten aus aromatischen Ketonen und  $\text{Na} \cdot \text{NH}_2$  berichten auch Haller und E. Bauer<sup>3)</sup>. Gänzlich andere

<sup>5)</sup> B. 64, 138, Zeile 9—10.

<sup>6)</sup> Diese Ansicht habe ich auch in einem Vortrage vor der Freiburger Chemischen Gesellschaft am 15. II. 30 vertreten. Sie hat, wie auch C. Schöpf zugeben muß, vieles für sich. <sup>1)</sup> B. 38, 699 [1905]. <sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 139, 1214.

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 147, 824.