

Eine Reihe von Beispielen, die eine Untersuchung als Oxy-säure und auch als Amino-säure an einem Objekt gestatten, befindet sich in Arbeit, so das Serin und Iso-serin, die Ecgonine u. a.

Riga, den 24. Februar 1932.

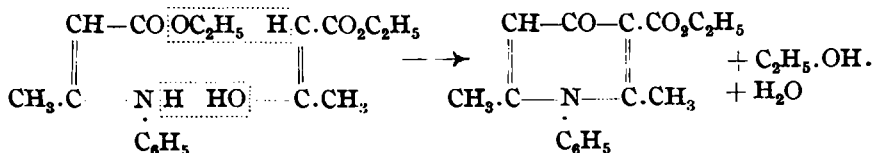
### 153. Heisaburo Kondo und Keiichi Nakajima: Über die Darstellung der *N*-Phenyl-lutidon- $\beta$ -carbonsäure.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

Die *N*-Phenyl-lutidon- $\beta$ -carbonsäure<sup>1)</sup> bildet sich bei der Darstellung von  $\gamma$ -Oxy-chinaldin durch trockne Destillation von  $\beta$ -Phenylamino- $\alpha$ -croton-säure-ester nur als Nebenprodukt; das Verfahren ist deshalb zur Gewinnung größerer Mengen der Säure ungeeignet. L. Knorr<sup>2)</sup> hat dann später Natrium-äthylat als Kondensationsmittel für den Ester benutzt, während M. Conrad und Fr. Eckhardt<sup>3)</sup> den Ester im zugeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl bei 130–140° behandelten. Aber auch sie kamen dadurch zu keinen brauchbaren Resultaten. Kürzlich hat nun L. Limpach<sup>4)</sup> seine alte Darstellungsmethode für das  $\gamma$ -Oxy-chinaldin durch ein rationelleres Verfahren ersetzt, bei welchem er die Kondensation in erhitztem Paraffin vor sich gehen läßt und dadurch die zahlreichen pyrogenen Reaktionen, die bei der trocknen Destillation auftreten, vermeidet.

Hierdurch veranlaßt, haben wir die *N*-Phenyl-lutidon- $\beta$ -carbon-säure analog aus je 1 Mol.  $\beta$ -Phenylamino-croton-säure und Acet-essigester in auf 180–190° erhitztem flüssigen Paraffin unter Zusatz einer kleinen Menge Zinntetrachlorid dargestellt, wobei die Ausbeute an der Lutidon-carbonsäure über 20% der berechneten betrug:



Ohne Zinntetrachlorid tritt die Reaktion erst bei 220° unter Abspaltung von Alkohol ein, und es bilden sich sehr große Mengen Harz, aus welchem man keine brauchbare Substanz isolieren kann.

#### Beschreibung der Versuche.

41 g  $\beta$ -Phenylamino-croton-säure-äthylester wurden mit 26 g Acetessigester gemischt und 4 g Zinntetrachlorid zugefügt; das Gemisch wurde dann innerhalb etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. in 220 g auf 180–190° erhitztes flüssiges Paraffin eingetropft. Hierbei tritt heftiges Aufschäumen ein, und es spalten sich Alkohol und Wasser ab. Das Erhitzen auf dieselbe Temperatur wurde noch etwa 30 Min. fortgesetzt, bis kein Tropfen Alkohol mehr ab-

<sup>1)</sup>, <sup>5)</sup>, <sup>6)</sup> B. 20, 944 [1887].

<sup>2)</sup> B. 20, 1397 [1887].

<sup>3)</sup> B. 22, 84 [1889].

<sup>4)</sup> B. 64, 969 [1931].

destillierte. Dann wurde die abgekühlte, rotbraune Krystallmasse durch Abgießen vom Paraffin befreit, in 70-proz. Alkohol gelöst und abfiltriert, um ungelöstes Metallsalz zu entfernen. Die *N*-Phenyl-lutidon- $\beta$ -carbonsäure scheidet sich aus dem alkohol. Filtrat in Krystallen ab; aus verd. Alkohol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 267–268°. Die Ausbeute beträgt ca. 10 g. Die Säure ist in Alkalien löslich, aber in Wasser, Äther und kaltem Alkohol nicht; nach der Literatur-Angabe<sup>5)</sup> liegt ihr Zers.-Pkt. bei 260–261°, mithin etwas tiefer als wir gefunden haben.

0.0949 g Sbst. (bei 115° getr.): 0.2396 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O. — 0.0995 g Sbst.: 5.5 ccm N (24°, 755.3 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 69.10, H 5.35, N 5.76. Gef. C 68.86, H 5.55, N 6.19.

Der *N*-Phenyl-lutidon- $\beta$ -carbonsäure-methylester wurde in der üblichen Weise aus der Säure und Diazo-methan in Äther-Methanol-Lösung dargestellt. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 209°. Der Misch-Schmp. mit dem Ester (Schmp. 209°), der durch Esterifizierung der nach dem alten Limpachschschen Verfahren<sup>6)</sup> dargestellten Säure erhalten worden war, zeigte keine Depression.

0.0999 g Sbst. (bei 115° getr.): 0.2553 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.0979 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 758.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 70.00, H 5.88, N 5.45. Gef. C 69.70, H 6.10, N 5.78.

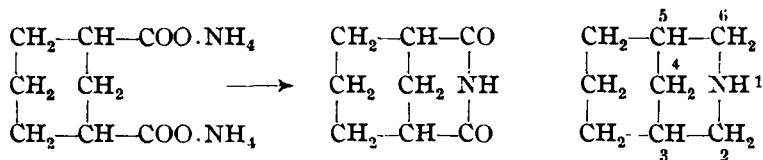
#### 154. Gust. Komppa:

##### Über ein neues bicyclisches Imin, das Iso-granatanin.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

Da uns größere Mengen an Hexahydro-isophthalsäure zur Verfügung standen, die durch Hydrierung von Isophthalsäure-dimethylester nach Skita erhalten worden waren, und über die a. a. O. berichtet werden wird, wurde u. a. auch folgende Untersuchung ausgeführt: Das Ammoniumsalz der Hexahydro-isophthalsäure (I) konnte durch trockne Destillation mit guter Ausbeute in das entsprechende Imid (II) übergeführt werden. Von besonderem Interesse schien uns das zugehörige Imin, Iso-granatanin oder 3,5-Trimethylen-piperidin (III) zu sein, das durch elektrolytische Reduktion an einer Bleikathode nach Tafel<sup>1)</sup> zu erhalten sein mußte. Bei



der Durchführung der Tafelschen Reduktion in 65-proz. Schwefelsäure stellte sich allerdings heraus, daß die Ausbeute an Imin gering war, was darauf zurückzuführen ist, daß das Hexahydro-isophthalsäure-imid verhältnismäßig leicht verseift wird.

Hexahydro-isophthalsäure-imid: 17.2 g Hexahydro-isophthalsäure, wie man sie bei der Hydrierung direkt erhält, werden am besten

<sup>1)</sup> B. 33, 2209 [1900]; Tafel u. Eckstein, B. 34, 3274 [1901].