

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>4</sub>. Ber. C 70.00, H 5.88, N 5.45. Gef. C 69.70, H 6.10, N 5.78.

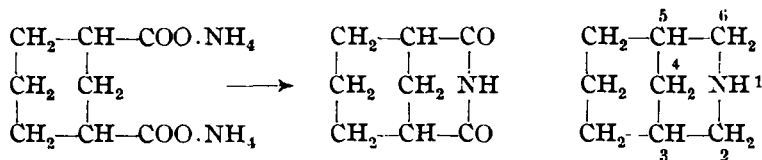
#### 154. Gust. Komppa:

##### 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].

in wenig mehr als der zur Neutralisation erforderlichen Menge Ammoniak gelöst und die Lösung im Destillierkolben so lange gelinde erwärmt, als noch Ammoniak und Wasser entweichen. Dann wird stärker erhitzt und das Imid, das unter 757 mm bei 300–303° siedet, überdestilliert. Erhalten wurden 15.3 g, d. s. 92% d. Th. Das Produkt ist fast rein und kann zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden, aus dem es in großen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 185–186° erhalten wird.

0.3063 g Sbst.: 24.1 ccm N (23°, 763 mm).

$C_9H_{11}O_2N$  (153.1). Ber. N 9.15. Gef. N 9.09.

Iso-granatanin: 10 g Hexahydro-isophthalsäure-imid wurden in 100 ccm 65-proz. Schwefelsäure gelöst und 3 Std. mit einer Strom-Konzentration von 120 Amp. (Verhältnis von Kathodenfläche zu Kathodenraum 1:1; Stromstärke 12 Amp.) kathodisch reduziert. Als Anoden-Flüssigkeit diente 50-proz. Schwefelsäure. Die Temperatur wurde durch Kühlschlangen innerhalb des Anoden- und Kathoden-Raumes auf 28–30° gehalten.

Die erhaltene Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser stark verdünnt und der größte Teil der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd, der Rest mit Bariumchlorid gefällt (um eine salzsaure Lösung zu erhalten). Nach Filtration vom Bariumsulfat wurde die Lösung eingedampft, dann mit Alkohol aufgenommen, wobei der größte Teil der anorganischen Salze zurückblieb. Die alkohol. Lösung wurde nochmals eingedampft. Nach Versetzen mit Natronlauge wurde der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. In der Vorlage befindet sich dabei zweckmäßig verd. Salzsäure. Die Base, die z. T. im Kühler krystallisiert, wird von dort mit etwas Salzsäure zu dem Inhalt der Vorlage gespült. Nach Eindampfen des salzsauren Destillates bleibt das Imin-Hydrochlorid als ein an feuchter Luft zerfließliches, in Alkohol leicht lösliches Produkt zurück. Die Ausbeute ist auf Grund der während der Elektrolyse vor sich gehenden, leichten Verseifbarkeit des Imides gering. Es wurden 1.8 g erhalten, was einer Ausbeute von nur 17% d. Th. entspricht.

Aus einem Teil wurde mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde die Base vom Schmp. 144–146° erhalten. Ihr Geruch ist unangenehm ammoniak-artig und erinnert zugleich an cyclische Imine.

Als eine kleine Menge des salzsauren Salzes in Wasser gelöst und mit Pikrinsäure versetzt wurde, entstand eine gelbe Fällung des Imin-Pikrates, das aus Wasser in stumpfen Nadeln krystallisiert, die bei 215–217° unt. Zers. schmelzen.

36.8 mg Sbst.: 64.1 mg  $CO_2$ , 17.0 mg  $H_2O$ . — 35.5 mg Sbst.: 7.62 ccm  $n_{20}^{20}-HCl$  (Orthner-Reichel-Bestimmung).

$C_{14}H_{18}O_7N_4$  (354.2). Ber. C 47.4, H 5.1, N 15.8. Gef. C 47.5, H 5.2, N 15.0.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure gibt die Lösung des Imin-Chlorhydrates ein orange-farbenes, in derben Prismen krystallisierendes Chloroplatinat, das sich verhältnismäßig leicht, z. T. sogar schon beim Umkrystallisieren, zersetzt und bei 195° unt. Zers. schmilzt.

34.6 mg Sbst.: 9.8 mg Pt.

$4C_8H_{13}N, 2H_2PtCl_6 + 5H_2O$  (1412.5). Ber. Pt 28.2. Gef. Pt 28.3.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Rohrmann, sage ich hiermit für geleistete ausgezeichnete Hilfe meinen besten Dank.