

## SYNTÉZA NIEKTORÝCH DERIVÁTOV ALKALOIDOV (XVIII)

K. BABOR, I. JEŽO, V. KALÁČ, M. KARVAŠ, K. TIHLÁRIK

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Po predchádzajúcich prácach, v ktorých sme opísali syntézu *d,l*-1-hydroxymetylpyrolicidínu [1, 2], uvádzame prípravu *d,l*-1-hydroxymetyl-7-hydroxypyrolicidínu, teda látky, ktorá je svojim chemickým zložením totožná s platynecínom.

Syntézu uvedenej zlúčeniny sme uskutočnili takto:

Reakciou tionylchloridu s 2-hydroxy-3-metoxybutyronitrilom (*I*) sa získa 2-chlór-3-metoxybutyronitril (*II*), ktorý kondenzáciou s Na-malónanom etylnatým možno cez (1-metoxy-3-kyano)-izopropylmalónan etylnatý (*III*) previesť katalytickou hydrogenizáciou na dva rozličné produkty, a to:

*a*) pri tlakovej hydrogenizácii za použitia Adamsovho katalyzátora a pri laboratórnej teplote na 4-amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvaléran etylnatý (*IV*),

*b*) hydrogenizáciou za použitia Raneyovho niklu pri 120—130 °C a 80 atm počiatočného tlaku a nasledujúcou destiláciou na 4-metoxymetyl-3-karboxy-2-piperidón (*IVa*).

Obidve látky po alkalickej hydrolyze a benzoylácii podľa Schotten—Baumanna s 3,5-dinitrobenzoylchloridom poskytnú 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvalérovú kyselinu (*V*), ktorú možno opäť spracovať dvoma spôsobmi:

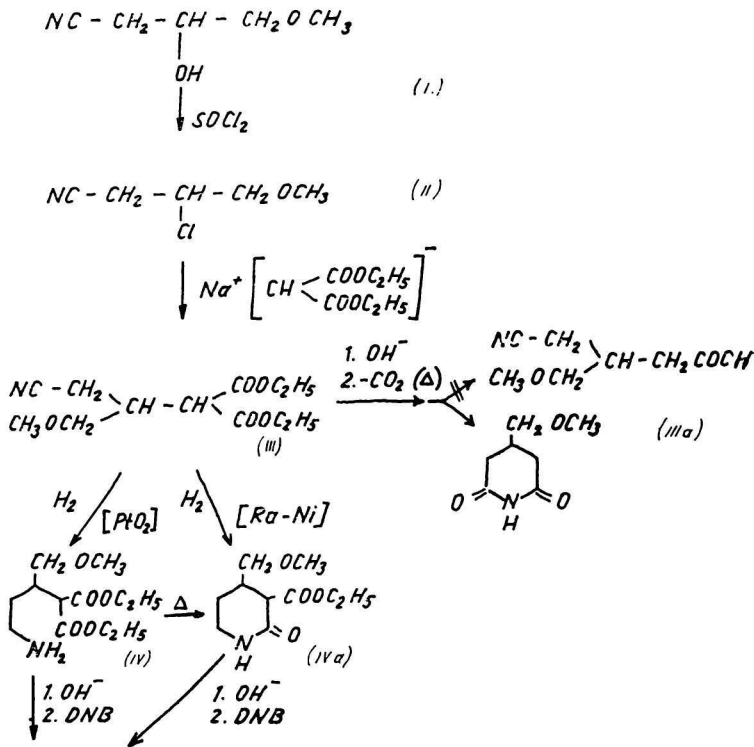
*i*) bromáciou v prostredí ľadovej kyseliny octovej sa získa 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-bróm-1-karboxyvalérová kyselina (*VI*), ktorá po intramolekulovej cyklizácii pôsobením alkálií, po kyslej hydrolyze a napokon esterifikácii prejde (cez neizolovaný N-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-dikarboxy-3-metoxymetylpyrolidín(?) a 2-karboxy-3-metoxymetylpyrolidín) na 2-karboxy-3-metoxymetylpyrolidín (*VII*);

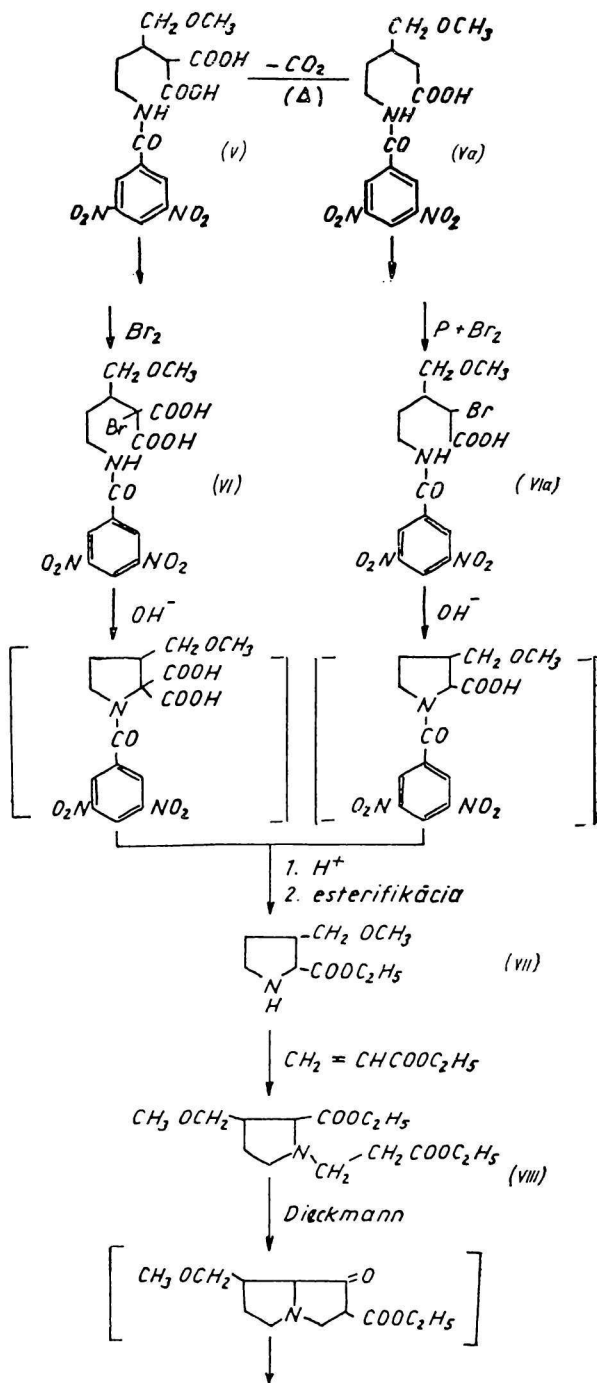
*ii*) termickou dekarboxyláciou pripravená 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetylvalérová kyselina (*Va*) poskytne po bromácii za prítomnosti červeného fosforu 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-brómvalérovú kyselinu (*VIa*), ktorá opäť po intramolekulovej cyklizácii pôsobením alkálií, po kyslej hydrolyze a esterifikácii prejde (cez neizolovaný N-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-karboxy-3-metoxymetylpyrolidín a 1-karboxy-2-metoxymetylpyrolidín) na 2-karboxy-3-metoxymetylpyrolidín (*VII*).

Michaelovou adíciou akrylanu etylnatého na 1-karbetoxy-2-metoxymetylpyrolidín sa získa 2-N-(3-metoxymetyl-2-karbetoxy-pyrolidyl)-propiónan etylnatý (*VIII*), ktorý po Dieckmannovej kondenzácii a dekarboxylácii cez neizolovaný 1-metoxymetyl-6-karbetoxy-7-oxopyrolicidín prejde na 1-hydroxymetyl-7-oxopyrolicidín (*IX*). Z tohto po katalytickej hydrogenizácii možno získať *d,l*-1-hydroxymetyl-7-hydroxypyrolicidín (*X*).

Napokon sme sa pokúsili pripraviť aj 4-metoxymetyl-2-piperidón, a to z (1-metoxy-3-kyano)-izopropylmalónanu etylnatého, ktorý po alkalickéj hydrolyze a dekarboxylácii cez 2-metoxymetyl-3-kyanomaslovú kyselinu mal po katalytickej hydrogenizácii poskytnúť požadovaný produkt. [Tento sme potom chceli po alkalickéj hydrolyze a benzoylácii podľa Schotten—Baumanna obvyklým spôsobom previesť na príslušný 2-brómderivát, ktorý po intramolekulovej cyklizácii, debenzoylácii a esterifikácii mal poskytnúť príslušný pyrolidínový derivát (*VII*)]. Experimentálne sme však zistili, že pri tejto reakcii nevzniká požadovaná 2-metoxymetyl-3-kyanomaslová kyselina, ale jej izomérny imid kyseliny 2-metoxymetylglutarovej (*IIIa*). Toto pozorovanie, ako aj dôkaz priebehu izomerizácie bude predmetom samostatnej publikácie.

Celkový postup prípravy *d,l*-1-hydroxymetyl-7-hydroxypyrolicidínu možno schematicky znázorniť takto:







Pre  $C_{12}H_{19}O_5N$  ( $M = 257,28$ )

teoreticky	C = 56,02 %	MR <sub>D</sub> = 62,38
	H = 7,67 %	
	N = 5,31 %	
zistené	C = 56,05 %	MR <sub>D</sub> = 62,41
	H = 7,44 %	
	N = 5,44 %	

#### 2-Metoxymetylglutarimid (IIIa)

Do roztoku 41 g KOH v 500 ml absolútneho etanolu sa pridá 64 g (0,25 mólu) *III* a po zamiešaní sa nechá reakčná zmes stáť pri laboratórnej teplote 16 hodín. Vylúčená draselná soľ sa odsaje, rozpustí v 250 ml vody a okyslí zriedenou kyselinou soľnou na pH 2. Vylúčený produkt sa vyextrahuje éterom, extrakt sa odparí do sucha a odparok sa zahrieva na 160 °C (teplota kúpeľa) dotiaľ, kým neprestane vývoj kysličníka uhličitého. Po skončení reakcie sa reakčná zmes podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 21,5 g, t. j. 55 % produktu s b. v.<sub>13</sub> = 191—193 °C; b. t. = 90—91 °C (etanol).

Pre  $C_7H_{11}O_3N$  ( $M = 157,16$ )

teoreticky	N = 8,91 %
zistené	N = 8,82 %

#### 4-Amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvaléran etylnatý (IV)

40 g (0,155 mólu) *III* sa rozpustí v 260 ml ľadovej kyseliny octovej a po pridaní 10 ml koncentrovanej kyseliny sírovej s 3 g Adamsovho katalyzátora sa katalyticky hydrogenizuje pri laboratórnej teplote a 120 atm počiatočného tlaku. Po skončení reakcie sa katalyzátor odfiltruje, filtrát sa zriedi pridaním 260 ml vody a kyselina octová sa vákuove oddestiluje. Destilačný zvyšok sa opäť zriedi 100 ml vody a nezreagovaný produkt sa vyextrahuje éterom. Vodná vrstva sa zneutralizuje a po pridaní  $NaHCO_3$  sa vylúčený produkt vyextrahuje chloroformom. Chloroformový extrakt sa zahustí a zvyšok rozpúšťadla sa odstráni destiláciou z vodného kúpeľa vo vákuu vodnej pumpy, čím sa získa 25—32 g, t. j. 62—80 % surového produktu, ktorý sa bez prečistenia použil na ďalšiu reakciu, pretože sa nám nepodarilo pripraviť z neho nijakú kryštalickú soľ.

#### 4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvalérová kyselina (V)

64 g (0,245 mólu) *IV* sa pridá do roztoku 40 g NaOH v 1000 ml vody a reakčná zmes sa 4 hodiny varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie a ochladení reakčnej zmesi sa za intenzívneho miešania prisype do roztoku 50 g jemne rozpráškovaného 3,5-dinitrobenzoylchloridu [4]. Po úplnom rozpustení 3,5-dinitrobenzoylchloridu sa reakčná zmes okyslí zriedenou kyselinou soľnou na pH 2 a vylúčený olejovitý produkt sa trie dotiaľ, kým nestuhne. Po dvojnásobnom prekryštalovaní z 5 % kyseliny octovej sa získa 60 g, t. j. 61,5 % produktu s b. t.<sub>3,5-dinitrobenzoyl</sub> = 151—153 °C (zried.  $CH_3COOH$ ).

Pre  $C_{15}H_{17}O_{10}N_3$  ( $M = 399,31$ )

teoreticky	C = 45,34 %
	H = 4,30 %
	N = 10,54 %
zistené	C = 45,33 %
	H = 4,30 %
	N = 10,57 %

*4-Metoxymetyl-3-karbetoxy-2-piperidón (IVa)*

30 g (0,116 mólu) *III* sa rozpustí v 400 ml absolútneho etanolu, nasýteného plynným amoniakom, a po pridaní 20 g Raneyovho niklu sa roztok katalyticky hydrogenizuje pri 120—130 °C a 80 atm počiatočného tlaku. Po skončení reakcie sa katalyzátor odfiltruje a filtrát sa vákuovo zahustí. Destilačný zvyšok sa podrobí vákuovej frakčnej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

*I.* frakcia s b. v.<sub>2</sub> = 128—135 °C;  $n_D^{25}$  = 1,4416

*II.* frakcia s b. v.<sub>2</sub> = 190—200 °C;  $n_D^{25}$  = 1,4790

Frakcia *I* je nezreagovaný východiskový produkt. Frakcia *II* sa opäť podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 5 g, t. j. 20 % produktu s b. v.<sub>2</sub> = 178—184 °C (nepatrný rozklad);  $n_D^{25}$  = 1,4830.

Pre C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (*M* = 215,24)

teoreticky N = 6,52 %

zistené N = 6,40 %

*4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvalérová kyselina (V)*

2,8 g (0,013 mólu) *IVa* sa 1 hodinu varí pod spätným chladičom s roztokom 1,6 g NaOH v 30 ml vody. Po skončení reakcie a ochladiení reakčnej zmesi sa do roztoku za silného miešania pridajú 3 g práškovitého 3,5-dinitrobenzoylchloridu [4] a mieša sa dotiaľ, kým všetko neprejde do roztoku. Po okyslení na pH 2 sa vylúčený olejovitý produkt trie do vody, kým nestuhne, načo sa prekryštaluje z 5 % kyseliny octovej. Výťažok je 3,37 g, t. j. 65 % produktu s b. t.<sub>3,5-dinitrobenzoyl</sub> = 151—152 °C, ktorého zmesný bod topenia s produktom pripraveným predchádzajúcim spôsobom nedával nijakú depresiu.

*4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetylvalérová kyselina (Va)*

3 g (0,0075 mólu) *V* sa v olejovom kúpeli zahrieva na 170 °C dotiaľ, kým neprestane vývoj plynov. Po ochladiení sa tavenina niekoľkokrát prekryštaluje z vody za použitia aktívneho uhlia, čím sa získa 1,86 g, t. j. 70 % produktu s b. t. = 131—132 °C (voda).

Pre C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> (*M* = 355,29)

teoreticky C = 47,45 %

H = 4,81 %

N = 11,81 %

zistené C = 47,83 %

H = 4,97 %

N = 12,09 %

*4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-bróm-1-karboxyvalérová kyselina (VI)*

39,9 g (0,1 mólu) *V* sa rozpustí v 2500 ml ľadovej kyseliny octovej a potom sa za silného miešania priebehom 1 hodiny prikvapká do roztoku 16,0 g, t. j. 5,1 ml (0,1 mólu) brómu. Po skončení pridávania sa roztok mieša ešte 4 hodiny a po státi reakčnej zmesi cez noc sa kyselina octová vákuovo oddestiluje. Destilačný zvyšok sa rozpustí v éteri, extrakt sa dôkladne pretrepe roztokom sódy, spojené vodné vrstvy sa okyslia a opäť sa extrahujú éterom. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa získa 37 g, t. j. 78 % bledožltého viskózneho olejovitého produktu, ktorý ani dlhým státiom neskryštaloval.

Pre  $C_{15}H_{16}O_{10}BrN_3$  ( $M = 478,22$ )

teoreticky	Br = 16,70 %
	N = 8,79 %
zistené	Br = 17,30 %
	N = 9,17 %

*4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-brómvalérová kyselina (VIa)*

K dôkladne rozotretej zmesi 6 g (0,0017 mólu) *Va* a 0,75 g červeného fosforu sa za chladenia ľadom pridá v priebehu 30 minút 15 g, t. j. 4,85 ml (0,094 mólu) brómu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes zahreje na 90 °C a pri tejto teplote sa udržiava dotiaľ, kým neprestane unikať nadbytočný bróm. Po ochladení sa do reakčnej zmesi pridá 50 ml vody, získaný roztok sa 10 minút prefukuje kyslíčnikom siričitým a napokon sa zalkalizuje pridaním nasýteného roztoku sódy.

Nerozpustný podiel sa odfiltruje a niekoľkokrát prekryštaluje z chloroformu. Získa sa 5 g, t. j. 57 % 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1,1-dibrómvalérová kyselina s b. t. = 175 °C.

Pre  $C_{14}H_{15}O_8Br_2N_3$  ( $M = 513,11$ )

teoreticky	Br = 31,20 %
	N = 8,18 %
zistené	Br = 31,15 %
	N = 7,97 %

Filtrát po odstránení predchádzajúceho produktu sa okyslí zriedenou kyselinou solnou, vylúčený produkt sa odsaje a prekryštaluje z chloroformu, čím sa získa 2 g, t. j. 27 % požadovaného produktu s b. t. = 192 °C.

Pre  $C_{14}H_{16}O_8BrN_3$  ( $M = 434,20$ )

teoreticky	Br = 18,40 %
	N = 9,70 %
zistené	Br = 18,67 %
	N = 9,91 %

*2-Karbetoxy-3-metoxymetylpyrolidín (VII)*

24 g (0,05 mólu) *VI* sa rozpustí v 180 ml 1 *N*-NaOH a roztok sa nechá 48 hodín stáť pri 37 °C. Po skončení reakcie sa roztok zneutralizuje zriedenou kyselinou sírovou, vákuove sa zahustí asi na 80 ml objem, destilačný zvyšok sa zriedenou kyselinou sírovou okyslí na pH 2 a potom sa vyextrahuje 5 × 100 ml éteru. Extrakt po vysušení bezvodým síranom sodným sa zahustí, k destilačnému zvyšku sa pridá 250 ml 3 *N*-HCl a reakčná zmes sa 3 hodiny varí pod spätným chladičom. Po vychladnutí roztoku sa vylúčená kyselina 3,5-dinitrobenzoová odsaje a filtrát sa vákuove odparí do sucha.

Destilačný zvyšok sa rozpustí v 50 ml absolútneho etanolu a roztok sa za chladenia nasýti suchým chlorovodíkom. Po 12 hodinovom státi roztoku sa rozpúšťadlo vákuove oddestiluje a proces sa ešte dvakrát zopakuje. Napokon sa destilačný zvyšok rozpustí v 5 ml absolútneho etanolu a po pridaní 35 ml absolútneho éteru sa získaný roztok nasýti suchým amoniakom. Vylúčený  $NH_4Cl$  sa odsaje, filtrát sa zahustí a destilačný zvyšok sa podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím dostaneme 5,6 g, t. j. 60 % produktu s b. v.<sub>16</sub> = 118—120 °C;  $n_D^{20} = 1,4585$ ;  $d_4^{20} = 1,055$ .

Pre  $C_9H_{17}O_3N$  ( $M = 187,23$ )

teoreticky	C = 57,72 %	
	H = 9,15 %	MR <sub>D</sub> = 48,46
	N = 7,48 %	
zistené	C = 57,61 %	
	H = 9,04 %	MR <sub>D</sub> = 48,48
	N = 7,26 %	

Analogickým postupom možno z *VIA* získať požadovaný produkt v 56 % výťažkoch.

*2-N-(3-metoxymetyl-2-karbetoxypropylidyl)-propionán etylnatý (VIII)*

Zmes 4,2 g (0,0224 mólu) *VII*, 9 ml akrylanu etylnatého [5], 0,1 g hydrochinónu a stopy medeného prášku sa varí 10 hodín pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa reakčná zmes podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 3,9 g, t. j. 60 % produktu s b. v.<sub>0,05</sub> = 132—135 °C; b. v.<sub>1</sub> = 160—165 °C;  $n_D^{20} = 1,4573$ ;  $d_4^{20} = 1,059$ .

Pre  $C_{14}H_{25}O_5N$  ( $M = 287,35$ )

teoreticky	C = 58,51 %	
	H = 8,76 %	MR <sub>D</sub> = 73,54
	N = 4,86 %	
zistené	C = 58,61 %	
	H = 8,97 %	MR <sub>D</sub> = 73,89
	N = 4,56 %	

*1-Hydroxymetyl-7-oxopyrolicidín (IX)*

K 1 g práškovitého draslíka v 8 ml xylénu sa pridá roztok 2,86 g (0,01 mólu) *VIII* v 4 ml absolútneho benzénu a reakčná zmes sa 4—5 hodín varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa reakčná zmes zriedi pridaním 4 ml etanolu a 8 ml vody, organická vrstva sa oddelí, pretrepe 4 × 3 ml vody a potom po pridaní 12 ml koncentrovanej kyseliny solnej sa 3 hodiny varí pod spätným chladičom. Po vychladnutí sa reakčná zmes vákuovo odparí do sucha, odparok sa rozpustí v 16 ml vody, zalkalizuje pridaním roztoku NaOH a vylúčená báza sa v perforátore dôkladne vyextrahuje éterom. Extrakt po vysušení tuhou potašou sa zahustí a destilačný zvyšok sa vysuší vo vákuu vodnej pumpy pri 60—80 °C, čím dostaneme 0,8 g, t. j. 48 % bledožltého viskózneho oleja, ktorý ani dlhým státím nestuhol. Zo získaného produktu sa nám nepodarilo pripraviť kryštalický pikrát, chloroplaticitan, chlorozlatitan, pikrolonát a hydrochlorid. Získaná báza má  $n_D^{20} = 1,4400$ ;  $d_4^{20} = 1,093$ .

Pre  $C_9H_{15}O_2N$  ( $M = 169,22$ )

teoreticky	N = 8,27 %	MR <sub>D</sub> = 40,26
zistené	N = 8,64 %	MR <sub>D</sub> = 40,81

*(±)-1-Hydroxymetyl-7-hydroxypyrolicidín (X)*

0,68 g (0,004 mólu) *IX* sa rozpustí v 10 ml absolútneho etanolu a po pridaní 0,05 g Adamsovhovho katalyzátora sa pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku katalyticky hydrogenizuje. Po skončení reakcie sa katalyzátor odfiltruje, filtrát sa vákuovo odparí do sucha, odparok sa rozpustí v 15 ml zriedenej kyseliny solnej (2 : 1), odfarbí sa za horúca aktívnym uhlím, zalkalizuje roztokom NaOH, vylúčená báza sa vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší tuhou potašou a napokon sa vákuovo odparí do sucha. Odparok sa prekryštaluje z acetónu, čím sa získa 0,52 g, t. j. 84 % požadovaného produktu (tab. 1).



Tabuľka 1

Literatúra	Zistené
<i>Platynecín</i> [6] b. t. báza = 148 °C (resp. 151—152 °C) b. t. pikrát = 184—185 °C b. t. $\text{HAuCl}_4$ = 209—210 °C b. t. $\text{CH}_3\text{J}$ = 207—207,5 °C b. t. monobenzoyl = 119—120 °C	
<i>Makronecín</i> [7] b. t. báza = 126—128 °C b. t. $\text{HCl}$ = 152—153 °C	b. t. báza = 138—141 °C (acetón)
<i>Hastanecín</i> [8] b. t. báza = 113—114 °C	b. t. pikrát = 176—178 °C (etanol)
<i>Turneforcidín</i> [9] b. t. báza = 118—120 °C b. t. $\text{HCl}$ = 116 °C	b. t. $\text{CH}_3\text{J}$ = 200—202 °C (etanol)

Pre  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  ( $M = 157,21$ )

teoreticky	C = 61,12 %
	H = 9,62 %
	N = 8,90 %
zistené	C = 61,54 %
	H = 9,78 %
	N = 9,04 %

Ďakujeme inž. J. Beichtovi, inž. K. Linekovi a inž. C. Peciarovi za analýzy skúmaných látok.

### Súhrn

Opísali sme syntézu *d,l*-1-hydroxymetyl-7-hydroxypyrolicidínu z 2-chlór-3-metoxybutyronitrilu cez (1-metoxy-3-kyano)-izopropylmalónan etylnatý, 4-amino-2-metoxymetyl-1-karbetoxyvaléran etylnatý (resp. 4-metoxymetyl-3-karbetoxy-2-piperidón), 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-karboxyvalérovú kyselinu, 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-bróm-1-karboxyvalérovú kyselinu (resp. 4-(3,5-dinitrobenzoyl)-amino-2-metoxymetyl-1-brómvalérovú kyselinu), 2-karbetoxy-3-metoxymetylpyrolidín, 2-N-(3-metoxymetyl-2-karbetoxy-pyrclidyl)-propiónan etylnatý a 1-hydroxymetyl-7-oxypyrolicidín.

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ (XVIII)

K. BABOR, I. JEŽO, V. KALÁČ, M. KARVAŠ, K. TIHLÁRIK

Отдел химии естественных веществ Химического института  
Словацкой академии наук в Братиславе

## Выводы

В работе мы описали синтез *d,l*-1-гидроксиметил-7-гидроксипиролицидина из 2-хлор-3-метоксибутиронитрила при помощи (1-метокси-3-циано)-*изопропилмалонана* этилового, 4-амино-2-метоксиметил-1-карбетоксивалериана этилового (или же 4-метоксиметил-3-карбетокси-2-пиперидона), 4-(3,5-динитробензоил)-амино-2-метоксиметил-1-карбоксивалеровой кислоты, 4-(3,5-динитробензоил)-амино-2-метоксиметил-1-бром-1-карбоксивалеровой кислоты (или же 4-(3,5-динитробензоил)-амино-2-метоксиметил-1-бромвалеровой кислоты), 2-карбетокси-3-метоксиметилпиролидина, 2-*N*-(3-метоксиметил-2-карбетоксипиридил)-пропионана этилового и 1-гидроксиметил-7-оксопиролицидина.

Поступило в редакцию 9. 4. 1960 г.

## SYNTHESE EINIGER ALKALOIDDERRIVATE (XVIII)

K. BABOR, I. JEŽO, V. KALÁČ, M. KARVAŠ, K. TIHLÁRIK

Abteilung für Chemie der Naturstoffe des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Die Autoren beschrieben die Synthese von *d,l*-1-Hydroxymethyl-7-hydroxypyrrrolizidin aus 2-Chlor-3-methoxybutyronitril über den Äthylester der (1-Methoxy-3-cyano)-*isopropylmalonsäure*, den Äthylester der 4-Amino-2-methoxymethyl-1-carbäthoxyvaleriansäure (resp. 4-Methoxymethyl-3-carbäthoxy-2-piperidon), 4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-methoxymethyl-1-carboxyvaleriansäure, 4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-methoxymethyl-1-brom-1-carboxyvaleriansäure (resp. 4-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-methoxymethyl-1-bromvaleriansäure), 2-Carbäthoxy-3-methoxymethylpyrrolidin, den Äthylester der 2-*N*-(3-Methoxymethyl-2-carbäthoxyppyridyl)-propionsäure und 1-Hydroxymethyl-7-oxopyrrrolizidin.

In die Redaktion eingelangt den 9. 4. 1960

## LITERATÚRA

1. Ježo I., Kaláč V., Chem. zvesti 11, 696 (1957). — 2. Babor K., Ježo I., Kaláč V., Karvaš M., Chem. zvesti 13, 163 (1959). — 3. Koelsch C. F., J. Am. Chem. Soc. 65, 2461 (1943). — 4. Vogel A. I., *A Textbook of Practical Organic Chemistry I*, London 1948, 846. — 5. USP 2816135 (1957); C. A. 52, 7345 (1958). — 6. Orechow A., Tiedebel W., Ber. 68, 650 (1935); Orechow A., Konowalowa R. A., Tiedebel W., Ber. 68, 1886 (1935); Adams R., Rogers E. F., J. Am. Chem. Soc. 63, 228 (1941); Danilova

A., Konovalova R. A., Massagetov P. S., Garina M., *Ž. obšč. chim.* 23, 1417 (1953). — 7. Danilova A., Utkin L., Massagetov P. S., *Ž. obšč. chim.* 25, 831 (1935). — 8. Konovalov V. S., Menšikov G. P., *Ž. obšč. chim.* 15, 328 (1945). — 9. Menšikov G. P., Denisova S. A., Massagetov P. S., *Ž. obšč. chim.* 22, 1465 (1952).

Do redakcie došlo 9. 4. 1960

*Adresa autorov:*

*Dr. inž. Ivan Ježo, kandidát chemických vied, inž. Milan Karvaš, inž. Karol Tihlárík, inž. Karol Babor, kandidát chemických vied, inž. Vladimír Kaláč, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.*