

Ester werden durch Umkristallisieren aus *n*-Butanol, die flüssigen Ester durch fraktionierte Destillation gereinigt (Tabelle 1).

*Analyse.* Die von Huggins und Lapidés<sup>1</sup> beschriebene Methode wurde für die Bestimmung der Ester bis zur *n*-Valeriansäure verwendet, bei Estern höherer Säuren musste jedoch die Methode abgeändert werden. 0,33 Millimol des Esters werden in 100 ml 0,1 N methylalkoholischer Natronlauge gelöst und 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Von dem Hydrolysat werden 1 ml auf 100 ml mit wässriger 0,1 N Natronlauge verdünnt. An dieser Lösung werden die kolorimetrischen Bestimmungen ausgeführt. Als Standardlösungen werden Lösungen von *p*-Nitrophenol verwendet, welche 100 bis 700 Mikromol per Liter enthalten. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 400  $\mu$  durchgeführt. Zur Verwendung gelangte ein Beckmann B Spektrophotometer.

Herrn Laborator Dr. Gunnar Jungner danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

1. Huggins, C. und Lapidés, J. *J. Biol. Chem.* **170** (1947) 477.
2. Spasov, A. *Ann. Univ. Sofia, II. Faculté phys.-math.* **35** (1938—39) 289.

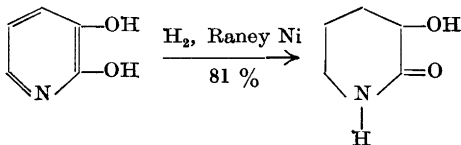
Eingegangen am 11. Juni 1957.

## New Synthesis of 3-Hydroxy-2-piperidone

NIELS ELMING\*

Centrallaboratoriet, Sadolin & Holmblad A/S, Copenhagen, Denmark

Catalytic hydrogenation of 2,3-pyridinediol has been shown to give the expected 3-hydroxy-2-piperidone *cf.* 1, 2. This compound has previously been obtained by cyclization of  $\alpha$ -hydroxy- $\delta$ -amino-*n*-valeric acid, but no detailed directions were reported<sup>3</sup>.



\* Present address: A/S Pharmacia, Copenhagen, Denmark.

*Experimental.* 2,3-Pyridinediol<sup>4-6</sup> (0.56 g) and anhydrous methanol (40 ml) were shaken (6 h) with Raney nickel (0.2 g) under hydrogen (140 atm) at 160—180°. The Raney nickel was removed by filtration and the filtrate evaporated in a vacuum. The crystalline residue was crystallized from methanol-ether. The yield was 0.47 g (81 %) of 3-hydroxy-2-piperidone [white crystals, m. p. 133—135° (Hershberg apparatus, corr.), previously found<sup>3</sup> 134.3°]. (Found: C 52.3; H 7.8; N 12.2. Calc. for C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (115.1): C 52.2; H 7.9; N 12.2).

Sublimation (100—110°/0.05 mm) also gave white crystals, m. p. 133—135°.

In a first experiment carried out at 95—100° under 110 atmospheres of hydrogen for one hour only starting material was isolated.

1. Nielsen, J. T., Elming, N. and Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 30.
2. Nielsen, J. T., Elming, N. and Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 9.
3. Hunter, A. and Woodward, H. E. *Biochem. J.* **35** (1941) 1298.
4. Kudernatsch, R. *Monatsh.* **18** (1897) 613.
5. v. Schickh, O., Binz, A. and Schulz, A. *Ber.* **69 B** (1936) 2593.
6. Clauson-Kaas, N. and Nedenskov, P. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 14.

Received April 27, 1957.

## On the Mechanism of Alkylation of $\beta$ -Keto Esters

### I. Methylation of $\beta$ -Hydroxycoumarilic Acid Ethyl Ester

ARNE BRÄNDSTRÖM and  
INGEMAR FORSBLAD

Chemical Institute, University of Uppsala,  
Uppsala, Sweden

The mechanism of the alkylation of metallic derivatives of tautomeric substances has been the subject of many investigations and theories<sup>1</sup>. As late as 1953 Brändström<sup>2,3</sup> published a new theory and in 1955 Kornblum *et al.*<sup>4</sup> proposed a theory seen from a different aspect.

In an attempt to elucidate the mechanism we have begun to study the alkylation of  $\beta$ -keto esters. The methylation of  $\beta$ -hydroxycoumarilic acid ethyl ester was