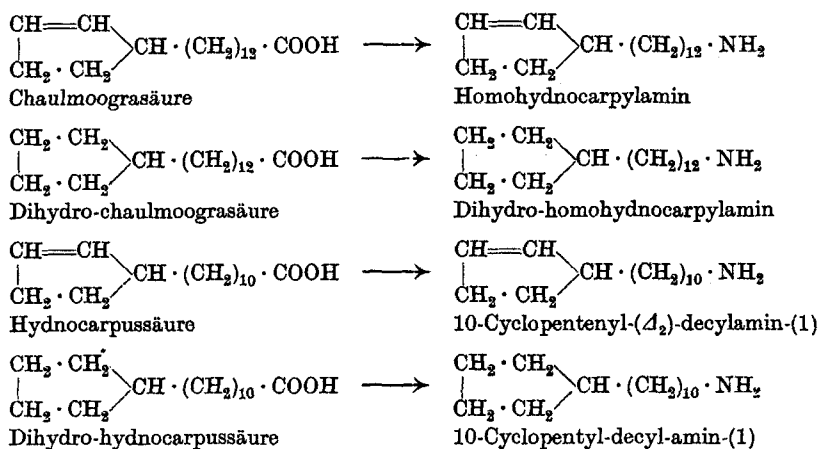


Ein modifizierter *Curtius*'scher Abbau VI. Der Abbau der Chaulmoograsäure, der Hydnocarpussäure und ihrer Dihydro-Derivate

von C. Naegeli und Ester Vogt-Markus.

(10. XII. 31.)

Nachdem wir in früheren¹⁾ und in noch zu veröffentlichenden Arbeiten den vereinfachten *Curtius*'schen Abbau mit Erfolg an einer Reihe von Säuren erprobt hatten, versuchten wir, ihn nunmehr auf jene im Titel dieser Arbeit genannten Säuren zu übertragen, um damit die einfache präparative Darstellung der interessanten, um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine zu ermöglichen:



Die Versuche von *Naegeli* und *Stefanovitsch*²⁾, die Chaulmoograsäure in möglichst guter Ausbeute in das Homohydnocarpylamin überzuführen, waren es gewesen, welche überhaupt den Anstoss gegeben hatten, den in seiner ursprünglichen Form etwas langwierigen und oft verlustreichen *Curtius*'schen Abbau abzukürzen, zu vereinfachen.

Schon die Darstellung des Chaulmoograsäure-hydrazids nach dem üblichen *Curtius*'schen Verfahren war nicht glatt vonstatten gegangen, und aus dem Hydrazid hatten sich bestenfalls 50% Urethan bzw. Harnstoff gewinnen lassen, wobei die Verluste wohl hauptsächlich der Überführung des Hydrazids in das Azid zuzuschreiben sind. Schliesslich bereitete auch die Hydrolyse von Harnstoff bzw. Urethan Schwierigkeiten, da sich das Homohydnocarpylamin daraus in höchstens 40-proz. Ausbeute hatte erhalten lassen.

Die durch Kombination an und für sich bekannter Reaktionen vorgeschlagene Vereinfachung des Abbaus hatten *Naegeli* und *Stefanovitsch* allerdings noch nicht im vollen Umfang auf die Chaulmoograsäure übertragen, da sie zuerst durch Modellversuche auf

¹⁾ C. *Naegeli* und Mitarbeiter, *Helv.* **11**, 609 (1928); **12**, 205, 227, 894 (1929) und voranstehende Arbeit. Vgl. ferner B. *Flaschentraeger* und Mitarbeiter, *Z. physiol. Ch.* **192**, 253, 257 (1931) und M. *Bredt-Savelsberg* und E. *Bund*, *J. pr. [2]* **131**, 46 (1931).

²⁾ *Helv.* **11**, 609 (1928).

ihre praktische Durchführbarkeit erprobt werden sollte, dann aber auch, weil nach dem ursprünglichen Zweck ihrer Arbeit, welcher auf chemotherapeutischem Gebiete lag, die Zwischenprodukte als solche interessierten. Die Autoren hatten sich damit begnügt, das Isocyanat auf möglichst bequemen Wege und in bestmöglicher Ausbeute zu erhalten. Nachdem nun aber der modifizierte Abbau wenigstens bei den gesättigten Säuren einigermassen ausgearbeitet ist, konnte auch seine Übertragung auf die Säuren des Chaulmoograöls versucht werden.

Diese Übertragung war zwar insofern vielleicht etwas verfrüht, als ja Modellversuche an ungesättigten Säuren noch nicht vorgelegen hatten; jedoch durfte damit gerechnet werden, dass die grosse Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe keine weiteren Komplikationen bewirke¹⁾. Tatsächlich scheint dies auch der Fall zu sein; denn die einzigen Schwierigkeiten, die sich diesem modifizierten Abbau der Chaulmoogra-säure entgegenstellten, lagen in der einfachen und quantitativen Überführung der Säure in ihr Chlorid und in dessen Umwandlung zum Azid. Die weiteren Schritte verliefen glatt, und ferner waren die Ausbeuten den beim Abbau der hydrierten Säuren erhaltenen gleichwertig. Es liess sich an diesen Beispielen also gleichzeitig nachweisen, dass Säuren, die sich nur durch das Vorhandensein einer nicht in Nachbarschaft zur Carboxyl-Gruppe stehenden Doppelbindung von ihren gesättigten Analogen unterscheiden, dem modifizierten *Curtius*'schen Abbau-Verfahren gleicherweise wie diese zugänglich sind. Man darf daher wohl erwarten, dass es ohne Schwierigkeiten auch auf die Öl-, Linol-, Linolen- und ähnliche Säuren übertragbar sein wird, während, wie wir schon früher angedeutet haben²⁾ und worauf wir in einer zusammenfassenden Arbeit zurückkommen werden, insbesondere α,β -ständige Doppelbindungen die Verhältnisse einigermassen modifizieren. Die kürzlich von *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*³⁾ veröffentlichte erfolgreiche Übertragung des vereinfachten Abbaus auf die Bornylen-3-carbonsäure, d. h. auf eine solche α,β -ungesättigte Säure, bei welcher die Lückenbindung einem Ring angehört, ist noch nicht entscheidend. Auch die ursprüngliche *Curtius*'sche Methode ist z. B. auf solche α,β -ungesättigte Säuren anwendbar, während sie bei jenen Säuren scheiterte, deren Lückenbindung nicht zu einem Ring gehört. Die Frage, ob hier sterische Gründe ausschlaggebend sind oder der Sättigungszustand der (α -substituierten) Lückenbindung, haben wir auch schon früher einmal gestellt²⁾ und werden sie im Zusammenhang mit anderen Aufgaben zu lösen versuchen.

¹⁾ *Curtius* hat eigentümlicherweise über den Abbau solcher ungesättigter Säuren, deren Lückenbindung nicht in Nachbarschaft der Carboxylgruppe liegt, etwa der Undecylensäure oder der Ölsäure, nie berichtet. Interessant ist auf jeden Fall der Befund *J. van Alphen's* (R. 44, 1067 (1925)), dass Hydrazin die Ester solcher ungesättigten Säuren in der Hitze zu hydrieren vermag, was mit einer starken Beeinträchtigung der Hydrazid-Ausbeute gleichbedeutend wäre.

²⁾ Vgl. Diss. *G. Stefanovitch*, Zürich 1928, S. 26/27, 36; *C. Naegeli*, *L. Gruentuch* und *P. Lendorff*, *Helv.* 12, 231, 235 (1929).

³⁾ *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*, *J. pr.* [2] 131, 46 (1931).

Zwei Schwierigkeiten waren, wie schon erwähnt, bei unseren Versuchen zu überwinden, einmal die möglichst quantitative Darstellung der Chloride der ungesättigten Säuren auf einem solchen Wege, dass sie keine den Umsatz mit Natriumazid störenden Beimengungen enthalten, also ohne weitere Reinigung verwendet werden können, und dann die schon früher¹⁾ diskutierte eigenartige Tatsache, dass die käuflichen (reinen und technischen) Präparate von Natriumazid „inaktiv“, reaktionsträge sind²⁾, während das nach *Thiele*³⁾ (aber unter Verwendung von Amylnitrit) dargestellte Salz in scheinbar nicht zu beeinflussender Weise einmal als aktiv, ein andermal als inaktiv sich erwies. Die Ungewissheit, bei der Darstellung einer neuen Portion Natriumazids ein brauchbares oder, mindestens für gewisse Säurechloride, unbrauchbares Material zu erhalten, machte sich recht unangenehm geltend.

Was zunächst die letztere Schwierigkeit betrifft, so ist es uns, wie im experimentellen Teil berichtet wird, nun zwar gelungen, reproduzierbar ein aktives Natriumazid darzustellen, ohne dass aber die Frage gelöst wurde, weshalb gerade die gewählte Variante der *Thiele*'schen Methode zum Erfolg geführt hat.

Die Chloride der Chaulmoogra- und der Hydnocarpus-Säure lassen sich mit allen gewöhnlich benützten Chlorierungsmitteln darstellen⁴⁾. Den oben genannten Bedingungen genügt aber weder das Phosphorpentachlorid noch das käufliche, nicht besonders gereinigte Thionylchlorid, während das schon von *Power* und *Gornall*⁵⁾, von *Naegeli* und *Stefanovitsch*⁶⁾ und kürzlich wieder von *West* und Mitarbeitern⁶⁾ und von *Hinegardner* und *Johnson*⁷⁾ vorgeschlagene Phosphortrichlorid unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen vorzügliche Resultate sowohl in Bezug auf Ausbeute wie Reinheit der Säurechloride ergab. Wir haben, im Gegensatz zu den erwähnten Autoren, bei Wasserbad-Temperatur gearbeitet, ohne dass wir eine Einwirkung des Chlorierungsmittels auf die Lückenbindung hätten feststellen können.

Die Abbauprobe wurden in derselben Apparatur ausgeführt, welche schon in früheren Arbeiten⁸⁾ beschrieben worden ist. Die

¹⁾ *C. Naegeli* und Mitarbeiter, *Helv.* **11**, 652/53 (1928); **12**, 232/33 (1929).

²⁾ *B. Flaschentraeger* und *F. Halle*, *Z. physiol. Ch.* **192**, 254 (1930) und *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*, *J. pr. [2]* **131**, 47 (1931) haben bei der Übertragung des modifizierten Abbaus auf Estersäurechloride bzw. auf das Bornylensäurechlorid dieselben Beobachtungen gemacht.

³⁾ *J. Thiele*, *B.* **41**, 2681 (1908).

⁴⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 632/633.

⁵⁾ *F. B. Power* und *F. H. Gornall*, *Soc.* **85**, 855 (1904).

⁶⁾ *S. Santiago* und *A. West*, *Philipp. J. Sci.* **33**, 265 (1927); **35**, 405 (1928); *P. Santillan* und *A. West*, *ibid.* **40**, 493 (1929).

⁷⁾ *W. S. Hinegardner* und *T. B. Johnson*, *Am. Soc.* **51**, 1503 (1929).

⁸⁾ *Z. B. Helv.* **12**, 232/33 (1929).

gesättigten Säuren verhielten sich hierbei genau wie die ungesättigten, nur erforderte ihre Bearbeitung in der Hitze weniger Vorsicht bezüglich der oxydierenden Einflüsse des Luftsauerstoffs. Wir haben von der Isocyanatstufe aus alle drei bisher beschriebenen Wege verfolgt, d. h. die Überführung in die Amin-chlorhydrate, in die freien und in die acetylierten Amine.

Da wir die Säurechloride in den einzelnen Versuchen nicht isoliert und daher deren Ausbeuten nicht bestimmt haben, beziehen sich die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werte stets auf die Ausgangssäure. Für die Chlorhydrate erreichten sie 70—78% der Theorie, für die Acetylverbindungen waren sie aus nicht näher ersichtlichen Gründen stets viel kleiner (ca. 45%). Die freien Amine haben sich zwar sicher mit guten Ausbeuten gebildet, doch sind infolge der zur völligen Reinigung als notwendig erachteten wiederholten Destillationen der kleinen Mengen nachträglich grosse Verluste entstanden.

Die Chlorhydrate sind in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich und lassen sich durch Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln leicht reinigen. Sie sind krystallin, stark lichtbrechend, zeigen aber keine scharfen Schmelzpunkte. Die freien Amine sind zwar sehr schön krystallisierende Substanzen, lassen sich aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Kohlendioxyd nicht leicht handhaben. Für Identifizierungszwecke eignen sich am besten die Pikrate, dann aber auch die acetylierten Amine und die Harnstoffe; sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen und zeigen dann genügend scharfe Schmelzpunkte.

Die in dieser Arbeit beschriebenen gesättigten Amine und deren Derivate sind vielleicht von einiger Bedeutung in Hinblick auf die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen *v. Braun's*¹⁾ über die Konstitution der Naphtensäuren. Tatsächlich sind ja die hydrierten Säuren des Chaulmoograöls jenen Naphtensäuren sehr nahe verwandt, sind vielleicht sogar in deren höher siedenden Anteilen enthalten. Die Kenntnis und genaue Charakterisierung der durch Abbau dieser wohl definierten Verbindungen erhaltenen Amine könnte daher ihr Auffinden in den Abbauprodukten der zugehörigen Fraktionen der Naphtensäuren wesentlich erleichtern, und ebenso wird sich in dieser Hinsicht natürlich der systematische weitere Abbau zu niederen Homologen als nützlich erweisen.

v. Braun benützt für seine Abbau-Reaktionen das von *E. Schmidt* mit der Firma *Knoll A. G.*²⁾ zum Patent angemeldete Verfahren, welches die Isocyanate direkt aus den Carbonsäuren oder deren einfachsten Derivaten, wie Ester oder Anhydrid, durch Einwirkung von in Chloroform gelöster Stickstoffwasserstoffsäure zu gewinnen gestattet. Diese Methode

¹⁾ *J. v. Braun*, A. 470, 100, und zwar 125 ff. (1931); vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen, Z. angew. Ch. 43, 1080 (1930); 44, 661 (1931).

²⁾ *Knoll A. G.* und *K. F. Schmidt*, E. P. 307 798 von 11/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929; durch C. 1930, I, 1369; ferner F. P. 671 388 vom 13/3. 1929, ausg. 12/12. 1929; C. 1930, I, 1536.

hat gegenüber der unsrigen unzweifelhaft den Vorteil, dass die primäre Herstellung der Säurechloride, die zudem bei gewissen Säuren nur schwierig und mit schlechten Ausbeuten verläuft, wegfällt. Hingegen ist ihr Anwendungsbereich sicher viel beschränkter; denn sie dürfte z. B. nicht auf den einseitigen Abbau von Dicarbonsäuren oder, da die Säuren in konz. Schwefelsäure gelöst bei etwa 40° verarbeitet werden, auf ungesättigte Säuren übertragbar sein. Überdies muss, aus leicht ersichtlichen Gründen¹⁾, bei der Übertragung der *Schmidt*'schen Methode auf Laboratoriumsversuche mit äusserster Sorgfalt gearbeitet werden, und es ist fraglich, ob im Laboratorium dort, wo keine Reihenversuche ausgeführt werden, von ihr ein Zeitgewinn gegenüber unserer Methode zu erwarten ist.

Experimentelles²⁾.

Wir waren in erster Linie darum besorgt, ein Verfahren zur Darstellung des Natriumazids ausfindig zu machen, welches uns mit Sicherheit bei jedem Ansatz ein aktives, reaktionsfähiges Salz liefert. Wir haben zu diesem Zweck die *Thiele*'sche Vorschrift systematisch variiert, indem wir von der aus 375 cm³ Methylalkohol und 35 g Natrium dargestellten Natriummethylat-Stammlösung je 37 cm³ unter wechselnden Bedingungen mit je 5 g Hydrazinhydrat, 18 g Amylnitrit und 50 cm³ absolutem Äther zur Reaktion brachten. Nach beendetem Umsatz liessen wir 24 Stunden stehen, saugten das gebildete Azid ab und trockneten es bei ca. 90°. Zur Feststellung der „Aktivität“ wurden je 2 g des betreffenden Natriumazids mit 3 g Benzoylchlorid (d. h. einem reaktionsträgen Säurechlorid, um die Aktivitäts-Unterschiede der Azid-Präparate deutlicher hervortreten zu lassen), gelöst in ca. 20 cm³ Benzol, zu einem modifizierten *Curtius*'schen Abbau verwendet, wobei wir uns jedoch mit der Messung des beim Umsatz abgespaltenen Stickstoffs und der zur Reaktion benötigten Zeit begnügten.

Die Experimente ergaben das seither in einer ganzen Reihe von Versuchen bestätigte Resultat, dass aktives Natriumazid immer dann erhalten wird, wenn die frisch bereitete Natriummethylat-Lösung sofort, ohne vorherige Abkühlung, d. h. bei einer Temperatur von 25—35°, mit den anderen Reagentien vereinigt wird, wobei man die letzteren am bequemsten in einem Guss zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen Methylat-Lösung gibt. Sehr gute Resultate werden auch erhalten, wenn man das auf ca. 30° erwärmte Gemisch von Natrium-methylat und Hydrazinhydrat tropfenweise mit der ätherischen Lösung des Amylnitrits versetzt. In beiden Fällen ist die Reaktion sehr heftig, wird aber durch den verdampfenden Äther gemildert, sodass die Temperatur in der Flüssigkeit nicht über 27° steigt.

Der Abbau des Benzoylchlorids erforderte mit aktivem Azid 3—4 Stunden und die Stickstoff-Ausbeute betrug 90% der Theorie, während auf anderen Wegen dargestellte Präparate bis 7 Stunden Kochdauer verlangten und nur 65—80% der berechneten Menge Stickstoff lieferten. Allerdings ist die Ausbeute an aktivem Azid manchmal beträchtlich geringer als bei Innehaltung der *Thiele*'schen Vorschrift, sodass wir auch weiterhin darum bemüht bleiben werden, die Vorschrift zu verbessern.

¹⁾ Vgl. z. B. *H. Sickel* in *Abderhalden's* Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I₂, II₁ 1263 (1930).

²⁾ Eine ausführliche Schilderung der einzelnen Versuche findet sich in der Dissertation *Ester Markus*, Zürich 1931. Die dort angeführten Daten sind leider häufig unzuverlässig.

Abbau der Chaulmoograsäure.

Als Ausgangsmaterial stand uns eine Säure zur Verfügung, welche in Form loser Krystalle mehr als ein Jahr in einer braunen Flasche aufbewahrt worden war. Durch das lange Lagern hatten sich aus der ursprünglich reinsten Säure (Smp. 68,5°) in fortschreitendem Masse Oxydations- und Polymerisations-Produkte gebildet; der Schmelzpunkt war auf 58° gefallen, nach einem weiteren halben Jahr übrigens auf 53°, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol liessen sich nur noch zwei Drittel (bzw. ein Drittel) des Gewichts der jeweils angewandten Menge an reiner Chaulmoograsäure isolieren¹⁾.

Chaulmoograsäure-chlorid²⁾

Die mit käuflichem Thionylchlorid nach bekannten Methoden³⁾ (2—16-facher Überschuss an Thionylchlorid, Versuchstemperatur 40—55°, Versuchsdauer ca. 1½ Std.) erhaltenen Präparate waren dunkel gefärbte, zähe Öle. Durch unmittelbar angeschlossenen Abbau konnten aus ihnen wiederum nur dunkel gefärbte Substanzgemische erhalten werden, aus welchen sich kein reines Amin isolieren liess. Das käufliche Thionylchlorid ist daher zur Darstellung des Säurechlorids nicht geeignet⁴⁾.

Wir⁵⁾ haben dies auch dadurch bestätigt, dass wir das Säurechlorid mit Hydrazinhydrat nach einer von uns vorgeschlagenen Methode⁶⁾ in das Gemisch von primärem und sekundärem Chaulmoograsäure-hydrazid überführten. Während ein mit Phosphor-trichlorid dargestelltes Präparat z. B. 71% der Theorie primäres Hydrazid neben 3% sekundärem Hydrazid lieferte, erhielten wir aus einem mit käuflichem Thionylchlorid bereiteten Säurechlorid 34% primäres und 14% sekundäres Hydrazid, also insgesamt nur 48% Hydrazid; ein grosser Teil der Säure liess sich unverändert zurückgewinnen.

Dass der Umsatz mit reinem, über Wachs oder Leinöl destilliertem Thionylchlorid dagegen vortreffliche Ausbeuten an Homohydncarpyl-isocyanat zu geben vermag, haben wir⁷⁾ schon früher gezeigt. Tatsächlich ergaben auch jetzt über ein Jahr in Ampullen eingeschlossene, mit Thionylchlorid gewonnene Präparate von Chaulmoograsäure-chlorid noch 50-prozentige Ausbeuten an salzsaurem Homohydncarpylamin.

Um die immerhin verlustreiche Reinigung des Thionylchlorids zu umgehen, haben wir die Versuche mit Phosphor-trichlorid fortgesetzt. Sie zeigten zunächst, dass, entgegen den Angaben von *Santiago* und *West*⁸⁾, die Chaulmoograsäure sich mit ihm in der Kälte kaum umsetzt. Wir haben daher die Experimente mit wechselnden Mengenverhältnissen der Komponenten, bei verschiedenen Temperaturen und unter Variation der Reaktionszeit fortgesetzt und gefunden, dass die Reaktion erst beim Eintauchen des Reaktions-

¹⁾ Eingehendere Untersuchungen über das an sich ja bekannte Verhalten der Chaulmoograsäure werden wir später veröffentlichen.

²⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 632/33 und Diss. *P. Lendorff*, Zürich 1931. S. 76—77.

³⁾ Vgl. z. B. *Houben-Weyl*, Meth. der org. Chem. III, 832 (3. Aufl. 1930); *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, Helv. 11, 633 (1928), bzw. D. R. P. 232 449 der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Frdl. 10, 1127 (1910).

⁴⁾ Zum gleichen Resultat kommen nach einer uns erst nach Abschluss dieser Versuche bekannt gewordenen Arbeit auch *W. S. Hinegardner* und *T. B. Johnson*, Am. Soc. 51, 1503 (1929).

⁵⁾ Versuche von *P. Lendorff*, vgl. seine Diss. Zürich 1931, S. 70/72.

⁶⁾ Vgl. auch Helv. 12, 620, 632 ff.

⁷⁾ *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 650/52.

⁸⁾ *S. Santiago* und *A. West*, loc. cit.

gefäßes in Wasser von 40° einsetzt, und dass man die besten Ausbeuten (bis 80% der Theorie) an Säurechlorid dann erhält, wenn man die Säure mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphortrichlorid während einer Stunde auf 70—80° erwärmt, das überschüssige Chlorierungsmittel sodann unter Zugabe von Petroläther durch Destillation bei 50—55° entfernt und das entstandene Säurechlorid durch Abgiessen von der ausgefallenen phosphorigen Säure trennt. Auf die Ausbeuten an Säurechlorid haben wir aus den Resultaten des Abbaus zurückgeschlossen; doch haben wir diese Ausbeuten einige Male auch durch Umsatz mit p-Aminoazobenzol und Wägung des Kondensationsproduktes kontrolliert, nach einer Methode, welche von *Escher*¹⁾ besonders für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen höherer ungesättigter Fettsäuren ausgearbeitet worden ist.

Wir haben zu diesem Zweck je 1 g mit gereinigtem Phosphortrichlorid dargestelltes Chaulmoograsäurechlorid in der von *Escher* vorgeschriebenen Weise (in Dichlormethan-Lösung) mit p-Aminoazobenzol umgesetzt, mussten aber die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, des Chaulmoogroyl-p-aminoazobenzols, insofern abändern, als wir die für die Fettsäure-Derivate vorgeschriebene Waschflüssigkeit (40-proz. Alkohol) durch 75-proz. wässriges Aceton zu ersetzen hatten. Das p-Aminoazobenzol ist darin bereits in der Kälte leicht löslich, das Kondensationsprodukt mit Chaulmoograsäurechlorid dagegen praktisch unlöslich. Auch genügt $\frac{1}{6}$ des für 40-proz. Alkohol vorgeschriebenen Volumens zum völligen Auswaschen. Das so gereinigte Kondensationsprodukt wurde schliesslich in heissem Aceton aufgenommen und durch Zusatz von Wasser (ca. $\frac{1}{5}$ des Lösungsvolumens) wieder aufgefällt. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 75% der Theorie²⁾.

Das Chaulmoogroyl-p-aminoazobenzol bildet orange bis rot gefärbte, drusenförmige Krystallaggregate, die nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 115° zu sintern beginnen und bei 123° schmelzen.

2,538 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N₂ (15°, 722 mm)

C₃₀H₄₁ON₃ Ber. N 9,15 Gef. N 8,92%.

Homohydnocarpylamin-chlorhydrat³⁾.

Der Abbau wurde zu wiederholten Malen in der in früheren Arbeiten beschriebenen Weise ausgeführt. 3—10 g Säurechlorid in 20—40 cm³ Benzol, 1—3 g Natriumazid. Die Stickstoffabspaltung wurde bei ca. 50° Bad-Temperatur sichtbar; die erste Abbaustufe benötigte je nach Art und Menge des Säurechlorids und des Natriumazids 45 Minuten bis 1½ Stunden. Die Stickstoff-Ausbeute erreichte bei den am besten gelungenen Versuchen 70—82 % der Theorie (auf die Säure berechnet). Die Isocyanat-Lösung wurde ohne vorheriges Filtrieren mit 10—15 cm³ konz. Salzsäure verkocht, bis die Kohlendioxyd-Abspaltung zu Ende war, das Benzol hierauf im Vakuum bei ca. 60° Badtemperatur entfernt, das salzsaure Amin aus

¹⁾ *H. H. Escher*, *Helv.* **12**, 44 (1929).

²⁾ Das Resultat der zu Vergleichszwecken ausgeführten Kondensation mit aus reinstem Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid ist leider nicht verwertbar; wir hatten das Kondensationsprodukt nach der Vorschrift *Escher*'s mit etwas Salzsäure enthaltendem 40-proz. Alkohol ausgewaschen, in welchem, wie sich leider erst nachträglich herausstellte, der Körper erheblich löslich ist, leichter sogar als das auszuwaschende Aminoazobenzol. Das Kondensationsprodukt erwies sich denn auch unter dem Mikroskop als nicht einheitlich, sondern mit p-Aminoazobenzol verunreinigt.

³⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, *loc. cit.* S. 649.

dem Rückstand mit absolutem Alkohol herausgelöst und mit Äther, besser mit Wasser, wieder ausgefällt. Die Ausbeuten betrugen zuletzt, auf die Ausgangssäure bezogen, 72 %, 77 %, 78 % der Theorie; daneben haben wir immer etwas unveränderte Chaulmoograsäure zurückgewonnen.

Das Homohydnocarpylamin-chlorhydrat ist in Alkohol und in heissem Wasser löslich; es lässt sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol, besonders einfach unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, umkrystallisieren. Glänzende Blättchen oder Stäbchen, welche bei etwa 115° zu sintern beginnen, sich dann nach gelb verfärben (120°) und bei 151° zu einer roten, klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen¹⁾.

4,055 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (21,5°, 730 mm)

162,2 mg Subst. gaben nach *Carius* 81,9 mg AgCl

95,9 mg Subst. gaben nach *Carius* 48,6 mg AgCl

111,2 mg Subst. gaben nach *Carius* 56,0 mg AgCl

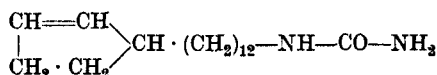
C₁₇H₃₄NCl Ber. N 4,86 Cl 12,33%

Gef. „ 4,89 „ 12,45; 12,53; 12,46%

Drehungsvermögen (in absolutem Alkohol): 0,1986 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; l = 1 dm; α_D²¹ = + 0,840°; somit [α]_D²¹ = + 55,0°.

Das Chlorplatinat und das Pikrat des Homohydnocarpylamins haben wir schon früher beschrieben²⁾; das Chlorplatinat ist hell gelb-braun (nicht ziegelrot, wie irrtümlich berichtet).

N-Homohydnocarpyl-harnstoff



Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung des salzsauren Amins mit der konz. wässerigen Lösung der berechneten Menge Kaliumisocyanat. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol erhielten wir den Harnstoff in feinen, farblosen Krystallen vom Smp. 107° (Sintern von 105° an). Er ist in Wasser unlöslich.

3,338 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N₂ (18,5°, 725 mm)

C₁₈H₃₄ON₂ Ber. N 9,52 Gef. N 9,44%

Homohydnocarpylamin.

Den Abbau zum Isocyanat und die Verseifung desselben zum freien Amin haben wir in der früher ausführlich beschriebenen Art ausgeführt. Je 4 g Säure wurden ins Homohydnocarpyl-isocyanat verwandelt, das Reaktionsgemisch ohne Filtration in eine mit gelöschem Kalk (13 g oder 2,5-fache Menge) beschickte Retorte gegossen und der Retorteninhalt mit einer weiteren gleich grossen Portion Kalk überschichtet. Das Benzol wurde durch vorsichtiges Aufwärmen entfernt und anschliessend das Amin in die etwas Ligroin

¹⁾ Die Angabe, dass das Chlorhydrat sich, ohne zu schmelzen, zersetze (Helv. II, 649 (1928)), muss daher korrigiert werden.

²⁾ Helv. II, 649/650 (1928).

und festes Kaliumhydroxyd enthaltende, gegen das Kohlendioxyd der Luft geschützte Vorlage übergetrieben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad haben wir die Lignoinschicht abgetrennt und im Vakuum fraktioniert, wobei wir durch die Kapillare reinen Stickstoff in den Destillationskolben eintreten liessen und die Vorlage gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd schützten. Das anfänglich stark schäumende Amin destillierte zuerst als hellgelbes Öl, bei der zweiten Destillation aber ohne jedes Schäumen bei 190° (15 mm) als wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu centimeterlangen Nadeln erstarrte. Smp. 18°. Wir haben es direkt in der Vorlage unter Stickstoff eingeschmolzen, da es Feuchtigkeit und Kohlendioxyd begierig anzieht, in Gegenwart eines inerten Gases aber völlig beständig ist. Ausbeute an freiem Homohydnocarpylamin ca. 45% (erhalten 1,6 g; ber. 3,6 g). Das im Destillationskolben zurückgebliebene Amin gewannen wir nach dem Aufnehmen in Äther als Chlorhydrat zurück.

Die Hydrolyse des Isocyanats durch etwa 20% Wasser enthaltendes Kaliumhydroxyd zeigte gegenüber derjenigen mit gelöschtem Kalk zwar den Vorteil, sofort reines Amin zu liefern, war aber wegen der zerstörenden Wirkung des Ätzkalis auf das Glas unangenehm.

N-Acetyl-homo-hydnocarpylamin.

Die benzolische Lösung des aus je 3—5 g Chaulmoograsäure erhaltenen Homohydnocarpyl-isocyanats haben wir nach dem Abtrennen der anorganischen Salze mit je 20 cm³ Eisessig verkocht. Nach beendigter Kohlendioxydabspaltung wurde die Hauptmenge der Essigsäure mit dem Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Soda behandelt¹⁾. Die abfiltrierte Soda haben wir mit Äther nachgewaschen, die ätherischen Lösungen eingedampft und den gelblich gefärbten Rückstand mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so als in kaltem Alkohol schwer löslichen Anteil einen Körper vom Smp. 81—92°, den wir noch nicht weiter untersucht haben, und, durch Zusatz von Wasser, das Acetylamin vom Smp. 60° (Sintern von 56° an). Ausbeute bestenfalls 45% der Theorie (bei einer Stickstoff-Ausbeute von 77% der Theorie). Aus der Soda liessen sich bei diesem Ansatz (4 g) 0,7 g Chaulmoograsäure zurückgewinnen.

3,380 mg Subst. gaben 0,141 cm³ N₂ (8°, 726 mm)

C₁₅H₂₅ON Ber. N 4,78 Gef. N 4,82%

Drehungsvermögen (in absolutem Alkohol): 0,1722 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; $l = 0,5$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,300^\circ$; somit $[\alpha]_D^{19} = +45,30^\circ$.

Die Substanz wurde erst zur Analyse gebracht, wenn durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge die Abwesenheit auch kleiner Mengen Chaulmoograsäure sichergestellt war. Wurden durch Titration noch freie Säure nachgewiesen, so haben wir die Acetylverbindung erneut in Äther gelöst und mit Soda oder Alkali einige Zeit stehen gelassen.

¹⁾ Vgl. Helv. 12, 254 (1929).

Abbau der Hydnocarpussäure.

Gewinnung der Hydnocarpussäure aus *Ol. Hydnocarpae*¹⁾.

Die Destillation der freien Fettsäuren im Hochvakuum hatte sich zwar früher²⁾ gut bewährt; ein bequemerer Verfahren ist aber doch jenes von *Perkins, Cruz* und *Reyes*³⁾, welche das Gemisch der Äthylester bei 20 mm Druck fraktionieren. Wir zerlegten daher das Estergemisch nach ihren Vorschlägen, und zwar in einer Stickstoff-Atmosphäre, und erhielten nach viermaligem Fraktionieren Destillate mit den Siedepunkten 200—209°, 210—212° und 212—215°, wobei die tiefst siedenden Anteile die von uns gewünschte Säure enthielten. 750 cm³ Estergemisch ergaben:

1. Fraktion	200—209°/20 mm	160 cm ³
2. „	210—212°/20 „	58 „
3. „	212—215°/20 „	34 „

Die unter 200° und über 215° übergehenden Anteile wurden nicht mehr weiter berücksichtigt.

Die Fraktionen wurden getrennt und unter einer Stickstoffatmosphäre mit verdünnter Kalilauge verseift, und zwar haben wir auf je 10 g Ester 3 g Kaliumhydroxyd in 50-proz. wässriger Lösung angewandt und den Ester in ebensoviel Alkohol gelöst, wie Wasser zur Lösung des Kaliumhydroxyds verwendet worden war. Die durch 15-proz. Salzsäure abgeschiedenen Säuren wurden getrennt aus je dem doppelten Volumen 80-proz. Alkohols bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Wir erhielten folgende Resultate:

Säure der 1. Fraktion:	Smp.	59,5—60°
„ „ 2. „	„	57°
„ „ 3. „	„	52,5°

Aus den Mutterlaugen liessen sich, durch Ausfällen mit Wasser, noch weitere Fraktionen vom Smp. 46,5—54° erhalten.

Die Fraktion 1 bestand aus reiner Hydnocarpussäure; sie bildete schön weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Ausbeute 80 g. Die reine Säure wurde in geschmolzenem Zustand in dicken Schichten aufbewahrt, um die Einwirkung des Luftsauerstoffs beim Lagern möglichst zu verhindern.

Ausbeute an Säure vom Smp. 46—57°: 85 g.

Drehungsvermögen der reinen Säure (gelöst in Chloroform):

1,2397 g Subst., 25 cm³ Lösung; 1 dm-Rohr

$$\alpha = + 3,252^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 65,5^{\circ}$$

Über die spezifische Drehung der Hydnocarpussäure liegen verschiedene Angaben vor: *Perkins, Cruz* und *Reyes*⁴⁾ fanden für eine 20-proz. Lösung in Alkohol oder Chloroform für $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ den Wert + 70,7°; die beiden erstgenannten hatten in einer früheren Untersuchung⁵⁾ dafür + 68,2° bestimmt, *Power* und *Barrowcliff*⁶⁾ + 68,1° und *Shriner* und *Adams*⁷⁾ + 68,3°. Wir konnten die spezifische Drehung nicht über 65,5° bringen, trotz öfteren Umkrystallisierens.

¹⁾ Bezugsquelle: *The British Drug Houses, Ltd.*, London.

²⁾ Vgl. die ausführliche Schilderung der Aufarbeitung des Öls auf Chaulmoogra-säure bei *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, *Helv.* **11**, 626 ff. (1928).

³⁾ *G. A. Perkins, A. O. Cruz* und *M. O. Reyes*, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 939 (1927).

⁴⁾ *Ind. Eng. Chem.* **19**, 939 (1927).

⁵⁾ *G. A. Perkins* und *A. O. Cruz*, *Philipp. J. Sci.* **23**, 557 (1923).

⁶⁾ *F. B. Power* und *M. Barrowcliff*, *Soc.* **87**, 889 (1905).

⁷⁾ *R. L. Shriner* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **47**, 2736 (1925).

10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1)-chlorhydrat.

4 g Hydnocarpussäure wurden mit 2,8 g Phosphortrichlorid nach der für die Chaulmoograsäure ausgearbeiteten Methode zum Säurechlorid umgesetzt und dasselbe in 20 cm³ Benzol auf gewohnte Weise mit 2 g Natriumazid verarbeitet. Die Reaktion setzte bereits in der Kälte ein, unter Erwärmung des Gemisches bis auf 45°; sie wurde durch weiteres Erhitzen im Ölbad auf 90° beendet. Die Verarbeitung des Isocyanats geschah ebenfalls nach den für den Abbau der Chaulmoograsäure erprobten Methoden. Das Rohprodukt wurde nach dem Abtrennen der unveränderten Hydnocarpussäure und der anorganischen Bestandteile aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Stickstoffausbeute 91% der Theorie (abgel. 430 cm³ [27°; 724 mm]; red. 320 cm³; Theorie 350 cm³); Ausbeute an Amin-chlorhydrat 70% der Theorie (2,8 g; Theorie 4,0 g); zurückgewonnen 1 g Hydnocarpussäure.

Das Chlorhydrat ist rein weiss; es beginnt bei etwa 105° unter Gelbfärbung zu sintern und ist bei 146° zu einer klaren, roten Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Es ist in heissem Wasser und heissem Alkohol vollkommen klar löslich und lässt sich auch aus Wasser, besonders einfach unter Zusatz von konz. Salzsäure, umkrystallisieren. Mikroskopisch kleine Plättchen.

9,140 mg Subst. gaben 23,182 mg CO₂ und 9,294 mg H₂O

4,887 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (19°, 725 mm)

0,0186 g Subst. gaben n. Carius 0,01004 g AgCl

C₁₅H₃₀NCl Ber. C 69,31 H 11,63 N 5,39 Cl 13,67%

Gef. „ 69,19 „ 11,38 „ 5,36 „ 13,36%

Drehungsvermögen (in Chloroform): 0,1288 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = + 0,59^\circ$; somit $[\alpha]_D^{20} = + 59,55^\circ$.

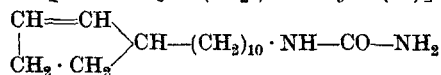
Weitere Versuche zur Verbesserung der Ausbeute an Chlorhydrat waren ohne Erfolg; Erhitzen der Säure mit Phosphortrichlorid über eine Stunde verringerte die Ausbeute.

Chloroplatinat: Aus der wässrigen Lösung des salzsaurenamins mit der berechneten Menge Hexachloroplatinisäure. Hellgelber, käsiger Niederschlag; unlöslich in heissem Wasser und Alkohol. Wir haben das Salz daher durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt.

0,005314 g Subst. gaben 0,001204 g Pt

C₃₀H₆₀N₂Cl₆Pt Ber. Pt 22,74 Gef. Pt 22,66%

N-[10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decyl-(1)]-harnstoff



Aus dem salzsauren Salz (in Alkohol) und der berechneten Menge Kaliumisocyanat (in Wasser). Die Verbindung wurde zweimal aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, sinterte dann von 109° an und war bei 112° geschmolzen. Farblose, kugelige, mikroskopisch kleine Krystalle; leicht löslich in warmem Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

3,748 mg Subst. gaben 0,349 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C₁₆H₃₀ON₂ Ber. N 10,52 Gef. N 10,41%

10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1)

Das Säurechlorid wurde aus 6 g Hydnocarpussäure und 4,3 g Phosphorthrichlorid dargestellt. Der Abbau zum Isocyanat und die Destillation des letzteren über gelöschem Kalk erfolgte nach der für das Homohydnocarpylamin ausgearbeiteten Methode. Die Destillation des isolierten Amins im Vakuum ergab einen etwas gelblichen Vorlauf (165—167°/12 mm) und das bei 169—170°/12 mm als farblose Flüssigkeit übergehende freie Amin. Es ist unter gewöhnlichen Bedingungen ölig und krystallisiert beim Einstellen in Kältemischung in Stäbchen, die bei 5—6° schmelzen.

Pikrat: Das Pikrat wurde aus der alkoholischen Lösung des Amins durch Zugabe von konz. alkoholischer Pikrinsäure-Lösung im Überschuss gefällt und durch gründliches Auswaschen mit Wasser von überschüssiger Pikrinsäure befreit. Es liess sich durch Umfällen aus warmem Alkohol mit Wasser in schönen, glänzenden, verkrümmten Nadeln und Plättchen von gelbgrüner Farbe erhalten. Smp. 109°. Das Pikrat ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

9,312 mg Subst. gaben 19,032 mg CO₂ und 6,324 mg H₂O

1,997 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N₂ (18°, 715 mm)

C₂₁H₃₂N₄O₇ Ber. C 55,72 H 7,34 N 12,39%

Gef. „ 55,76 „ 7,60 „ 12,14%

N-Acetyl-10-cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1).

Die filtrierte benzolische Lösung des aus 4 g Hydnocarpussäure dargestellten Isocyanats wurde mit 20 cm³ Eisessig verkocht und in der weiter oben geschilderten Art aufgearbeitet. Ausbeute 45% der Theorie.

Das aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisierte Produkt ist rein weiss und von fettigem Glanz; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und schmilzt von etwa 53—57°.

8,630 mg Subst. gaben 24,266 mg CO₂

4,577 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

C₁₇H₃₁ON Ber. C 76,90 N 5,29%

Gef. „ 76,71 „ 5,14%

Als in Alkohol schwerer lösliche Verbindung erhielten wir auch hier einen Körper vom unscharfen Smp. 80—90°¹⁾.

Wir haben die Acetylverbindung übrigens auch aus dem salzsauren Amin dadurch dargestellt, dass wir das Salz mit Alkali zersetzten, die freie Base in Äther aufnahmen und mit Essigsäureanhydrid acetylierten. Der Abdampfdruckstand erstarrte auf Wasserzusatz fast augenblicklich zu der rein weissen Acetylverbindung. Smp. 54—56°. Nach einmaligem Umfällen aus Alkohol mit Wasser schmolz sie scharf bei 57,5°. Die Reindarstellung der acetylierten Amine ist also auf diesem Wege offenbar einfacher als aus den Isocyanaten.

¹⁾ Vgl. S. 63.

Abbau der Dihydro-chaulmoograsäure.

Hydrierung: Adams¹⁾ konnte die Chaulmoograsäure mit Platinosyd und Wasserstoff unter einem Druck von 2—3 Atmosphären innert einer Minute hydrieren. Wir benötigten hierzu, bei gewöhnlichem Druck arbeitend, 2—4 Stunden, bei der über ein Jahr lang gelagerten Säure²⁾ sogar zwei Tage. Während bei der reinen Säure die Ausbeute nahezu quantitativ ist, liessen sich aus der gelagerten Säure nur noch 48% reine Dihydro-säure isolieren. Schmelzpunkt der Dihydro-chaulmoograsäure 71°.

Dihydro-homohydnocarpylamin-chlorhydrat.

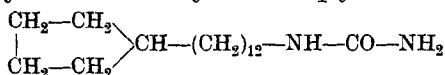
Die Darstellung des Säurechlorids und der Abbau verliefen völlig normal. Das Rohprodukt schmolz ohne Verfärbung von 83 bis 115°, wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und liess sich so in einen schwerer löslichen Körper vom Smp. 80—92° und in das von etwa 100° an sinternde, bei 168—170° schwerflüssig und bei 195° leichtflüssig schmelzende salzsaure Salz trennen. Wird der Schmelzpunkt mit derselben Probe noch einmal bestimmt, so liegt er nunmehr bei 122° (vollständig klarer Fluss der Schmelze). Das Salz ist in heissem Alkohol und in heissem Wasser löslich; es krystallisiert in mikroskopischen, stark glänzenden Stäbchen.

8,435 mg Subst. gaben 21,858 mg CO₂
 5,725 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N₂ (22°, 720 mm)
 0,1833 g Subst. gaben nach Carius 0,0937 g AgCl
 C₁₇H₃₆HCl Ber. C 70,39 N 4,83 Cl 12,24%
 Gef. „ 70,66 „ 4,89 „ 12,64%

Chloroplatinat: Aus dem in heissem, wässrigem Alkohol gelösten salzsauren Salz mit 10-proz. Hexachloroplatinisäure-Lösung. Reinigung durch Auskochen mit Wasser und Waschen mit warmem wässrigem Alkohol. Die Platinchlorid-Verbindung ist hellgelb gefärbt; sie löst sich nicht in Wasser, schwer in siedendem Alkohol.

3,784 mg Subst. gaben 0,811 mg Pt
 C₃₄H₇₂N₂Cl₆Pt Ber. Pt 21,29 Gef. Pt 21,43%

Dihydro-homohydnocarpyl-harnstoff



Aus dem salzsauren Salz in Alkohol und der berechneten Menge Kaliumisocyanat in konz. wässriger Lösung. Der Harnstoff schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nach vorherigem Sintern von 105° an bei 109°; er bildet mikroskopisch kleine kugelige Krystalle, löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

4,803 mg Subst. gaben 0,407 cm³ N₂ (21°, 723 mm)
 C₁₈H₃₆ON₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,17%

Pikrat: Wir haben das aus dem Chlorhydrat durch verdünntes Alkali freigemachte Amin in Äther aufgenommen, das Pikrat durch Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung ausgefällt und auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen. Durch mehrfaches Umfällen

¹⁾ R. Adams, Am. Soc. 47, 2734 (1925).

²⁾ Siehe S. 65.

aus der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser erhielten wir grünlich-gelbe, lange Nadeln oder charakteristisch Ponton-ähnlich geformte Plättchen vom Smp. 110° (Sintern von 108° an).

3,565 mg Subst. gaben $0,372 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 723 mm)

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_4$ Ber. N 11,62 Gef. N 11,64%

Dihydro-homohydnocarpylamin.

Der Abbau verlief völlig normal. Bei der Destillation desamins konnten wir natürlich auf die Verwendung von Stickstoff verzichten; dagegen mussten wir das Amin sorgfältig vor dem Zutritt von Feuchtigkeit oder Kohlendioxyd schützen. Die erste Destillation war anfangs wieder von starkem Schäumen begleitet; ein kleiner, gelblich gefärbter Vorlauf wurde abgetrennt und hierauf die Hauptmenge als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 187° (12 mm) aufgefangen. Beim Abkühlen krystallisierte das Amin in langen rosettenartig geordneten Nadeln vom Smp. $13,5\text{--}15^{\circ}$.

N-Acetyl-dihydro-homohydnocarpylamin.

Die Ausbeute war wiederum nur 43% der Theorie. Die Verwendung Anhydrid-haltigen Eisessigs verbesserte das Resultat nicht. Etwa 10% der eingewogenen Säure wurden zurückgewonnen. Die Acetylverbindung erhielten wir als farbloses, feinkörniges Pulver vom Smp. 73° (Sintern von 69° an). Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

6,832 mg Subst. gaben $0,287 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (20° , 719 mm)

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{ON}$ Ber. N 4,74 Gef. N 4,54%

Als in kaltem Alkohol schwer löslichen Anteil fanden wir auch hier den bei $80\text{--}92^{\circ}$ schmelzenden Körper¹⁾.

Abbau der Dihydro-hydnocarpussäure.

Hydrierung: Nach Adams²⁾, aber bei gewöhnlichem Druck. 20 g Hydnocarpussäure hatten nach 4 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Wir erhielten die Dihydro-hydnocarpussäure aus 70-proz. Alkohol in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. $63,5^{\circ}$.

Die folgenden Abbau-Versuche wurden jenen an der ungesättigten Säure völlig analog durchgeführt:

10-Cyclopentyl-decylamin-(1)-chlorhydrat.

Das aus 3 g Dihydro-hydnocarpussäure und 2,1 g Phosphor-trichlorid gewonnene Säurechlorid war vollständig klar und farblos. Der Abbau lieferte uns das salzsaure Amin in farblosen Krystallen, welche von ca. 120° an sintern und bei 162° leichtflüssig schmelzen.

¹⁾ Vgl. S. 72.

²⁾ R. Adams, Am. Soc. 47, 2734 (1925).

Sie lösen sich in heissem Wasser und heissem Alkohol und werden am besten aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, umkrystallisiert. Neben dem Chlorhydrat erhielten wir auch hier eine Substanz vom Smp. 85—88°, welche in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisiert.

Die Ausbeute betrug 76% der Theorie (2,3 g); zurückgewonnen 0,5 g Dihydro-hydnocarpussäure.

2,794 mg Subst. gaben 0,143 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

0,2034 g Subst. gaben nach *Carius* 0,1094 g AgCl

C₁₃H₃₂NCl Ber. N 5,35 Cl 13,55%

Gef. „ 5,56 „ 13,30%

Das Chloroplatinat ist gelblich-weiss und amorph; es löst sich weder in Wasser noch in Alkohol.

4,702 mg Subst. gaben 1,060 mg Pt

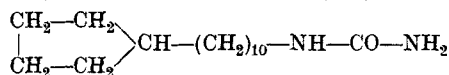
C₃₀H₆₄H₂Cl₆Pt Ber. Pt 22,69 Gef. Pt 22,54%

Pikrat: Freisetzen der Base durch starkes Alkali, Ausschütteln mit Äther, Eindunsten der mit Pikrinsäure versetzten Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in warmem Alkohol und Ausfällen des Pikrates mit Wasser. Das mit Wasser gründlich ausgewaschene Salz vom Smp. 105—122° wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt und krystallisierte dann in schönen mikroskopischen Plättchen vom scharfen Smp. 124°. Eine Mischprobe mit reiner Pikrinsäure (Smp. 122°) sinterte bei 105° und schmolz bei 118°.

3,990 mg Subst. gaben 0,453 cm³ N₂ (24°, 721 mm)

C₂₁H₃₄O₇N₄ Ber. N 12,33 Gef. N 12,26%

N-[10-Cyclopentyl-decyl-(1)]-harnstoff.



Aus dem salzsauren Amin mit der berechneten Menge Kaliumisocyanat. Er wurde dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Rein weisse, glänzende Stäbchen vom scharfen Smp. 122,5°; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3,801 mg Subst. gaben 0,375 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₆H₃₂ON₂ Ber. N 10,44 Gef. N 10,77%

10-Cyclopentyl-decylamin-(1).

Das freie Amin wurde aus 6 g Dihydro-hydnocarpussäure dargestellt. Die Destillation ging ganz ohne Schäumen vor sich und lieferte eine bei 187°/16 mm siedende, farblose Flüssigkeit. Beim Abkühlen erhielten wir lange, nadelförmige Krystalle vom Smp. 2—3,5°.

N-Acetyl-10-cyclopentyl-decylamin-(1).

Das aus 3 g Dihydro-hydnocarpussäure erhaltene Isocyanat wurde in benzolischer Lösung mit Essigsäure-anhydrid und Eisessig verkocht. Ausbeute 43% der Theorie (1,3 g); zurückgewonnen 0,7 g Dihydro-hydnocarpussäure. Umkrystallisiert aus Alkohol unter Wasserzusatz. Fettglänzende Krystallmasse vom Smp. 64° (Sintern von 60° an), löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5,476 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₇H₃₃ON Ber. N 5,24 Gef. N 5,06%

Als Nebenprodukt erhielten wir auch hier den von 83—87° schmelzenden Körper¹⁾; er ist schwerer löslich als das acetylierte Amin und kann daher leicht von ihm getrennt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

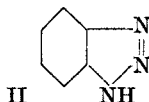
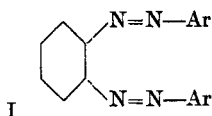
Über ortho-Disazo-farbstoffe

(8. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(11. XII. 31.)

Unter o-Disazo-verbindungen verstehen wir Substanzen vom Typus der Formel I, die an einem Benzol- oder Naphtalinkern zwei Azogruppen in o-Stellung zueinander enthalten. Zur Bildung eines eigentlichen Farbstoffs sind dann noch ein oder mehrere Auxochrome erforderlich.



In der Literatur findet man bisweilen die Meinung vertreten, dass derartige Farbstoffe nicht existieren; wir haben es daher angenommen, das darüber auffindbare Material, welches einige Unklarheiten zu enthalten scheint, zu sammeln, nachzuprüfen und weiter auszubauen.

Da der nächstliegende Weg der Diazotierung eines o-Diamins, z. B. des o-Phenylendiamins, unter Ringschluss zum Benzo-triazol (II) führt, kommen in der Hauptsache nur folgende Methoden als möglich in Betracht:

¹⁾ Vgl. S. 74.

²⁾ 7. Mitteilung Helv. 14, 779 (1931).