

Umsetzung von 3 β , 5-Dioxy-14-*iso*-17-*iso*-ätio-cholansäure-methylester (XXIV) mit Phosgen.

65 mg Ester (XXIV) vom Smp. 162–165° wurden in 5 cm³ trockenem alkohol-freien Chloroform gelöst. Von dieser Lösung wurden wieder 1,5 cm³ abdestilliert. Nach Zugabe von 1 cm³ abs. Pyridin wurde auf –15° abgekühlt, 3 cm³ einer 10-proz. Lösung von Phosgen in Toluol zugegeben und das Gemisch 1½ Std. unter CaCl₂-Verschluss bei 18° stehen gelassen, wobei es sich rotbraun färbte. Dann wurde unter Zugabe von etwas Eis in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verd. HCl, Sodalsg. und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der braune Rückstand (188 mg) wurde über 6 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol und Benzol-Äther (1 : 1) eluierten Fraktionen (55 mg) gaben aus Aceton-Petroläther 55 mg farblose Rhomben vom Smp. 175–181°. Nach Sublimation im Hochvakuum und zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther schmolzen sie bei 181–182,5°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +38,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,674$ in Chloroform).

16,793 mg Subst. zu 1,0029 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = +0,65^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,642 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 9,29 mg CO₂ und 2,79 mg H₂O

3,400 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 8,697 mg CO₂ und 2,758 mg H₂O (E.T.H. Zürich)

3,955 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 10,056 mg CO₂ und 2,990 mg H₂O (Org. Anst. Basel)

C₂₂H₃₂O₅ (376,46) Ber. C 70,18 H 8,57%

C₂₂H₃₄O₅ (378,47) Ber. „ 69,81 „ 9,05%

Gef. „ 69,61 „ 8,57%

Gef. „ 69,81 „ 9,08% (E.T.H. Zürich)

Gef. „ 69,63 „ 8,46% (Org. Anst. Basel)

Die Mikroanalysen wurden, wenn nichts anderes vermerkt, im mikroanalytischen Laboratorium von Herrn *F. Weiser*, Basel, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

270. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(80. Mitteilung¹).

Über einige Abbauprodukte des Eudesmols

von *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *J. Hellerbach*.

(28. X. 47.)

Vor einiger Zeit haben wir einen systematischen Abbau des Eudesmols (I) beschrieben, der in übersichtlicher Reaktionsfolge zu einer Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄ führte²). Dieser Säure wurde auf Grund der Formel (I) für Eudesmol die Konstitution einer 1,3-Dimethyl-cyclohexan-1-essigsäure-2-carbonsäure (V) zugeschrieben.

Da jedoch der Dimethylester der Säure wider Erwarten eine recht schwer verseifbare Carbomethoxy-Gruppe aufwies, so konnte die Möglichkeit nicht ausser acht gelassen werden, dass ihr nicht die

¹) 79. Mitt. Helv. **30**, 1320 (1947).

²) *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *A. Fürst*, Helv. **25**, 1364 (1942).

angegebene Konstitution (V), sondern die Formel einer 1,2-Dimethyl-cyclohexan-3-essigsäure-2-carbonsäure (III) mit tertiärem Carboxyl zukomme. Für Eudesmol würde sich dann die schon früher¹⁾ diskutierte Formel (II) mit einem der Isopren-Regel widersprechenden Kohlenstoff-Skelett ergeben, wie es z. B. für das Sesquiterpenketon Eremophilon von *Penfold* und *Simonsen*²⁾ angenommen wird.

Es wurde bereits³⁾ darauf hingewiesen, dass die schwere Verseifbarkeit der einen Carbomethoxy-Gruppe des Esters der Abbausäure nicht unbedingt gegen die Formel (V) mit sekundärem Carboxyl und damit gegen die Formel (I) für Eudesmol spricht. Auch das sekundäre Carboxyl der Dihydro-cyclogeraniumsäure ist sterisch sehr stark gehindert. Immerhin ergab sich aus dieser Sachlage die Notwendigkeit, die Entscheidung zwischen den Formeln (V) und (III) für die Abbausäure $C_{11}H_{18}O_4$ und damit zwischen (I) und (II) für Eudesmol bis zur Beibringung weiteren experimentellen Materials zu verschieben.

Da in der Säure der Formel (V) das direkt am Ring stehende Carboxyl sekundäre Natur besitzt, so sollte sich diese, im Gegensatz zur Säure (III) mit tertiärem ringständigem Carboxyl, in ein Isomeres (VI) umlagern lassen.

Tatsächlich konnte die Abbausäure aus Eudesmol durch energische Behandlung mit konz. Salzsäure im Einschlussrohr bei 190° isomerisiert werden. Die neue dabei entstehende Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (VI) schmolz in Abweichung vom Ausgangsmaterial (Smp. 135°) bei 157°. Sie zeigte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$ von $-7,3^\circ$ gegen $+44,3^\circ$ für (V). Auch ihr Anhydrid (Smp. 46°), das sich durch Kochen der Säure (VI) mit Essigsäure-anhydrid leicht erhalten liess, unterschied sich deutlich vom Anhydrid (Smp. 102°) der Säure (V)⁴⁾. Auf Grund dieser Befunde fallen somit die Formeln (III) für die Säure $C_{11}H_{18}O_4$ bzw. (II) für Eudesmol dahin. Da aus anderen Gründen für Eudesmol nur noch die Formeln (I) und (II) zur Diskussion standen, so ist demnach durch Ausschluss die Formel (I) bewiesen.

Um andererseits auch einen direkteren Beweis für die Lage der quaternären Methyl-Gruppe im Eudesmol zu liefern, haben wir anschliessend noch einen zweiten Abbau des Eudesmols durchgeführt, der uns eine isomere Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (IX) mit tertiärem Carboxyl am Ring lieferte.

Ausgehend vom 5,9-Dimethyl-dekalon-3 (IV), dessen Herstellung aus Dihydro-eudesmol wir früher beschrieben haben⁵⁾, liess

1) *L. Ruzicka und E. Capato, A. 453, 82 (1927).*

2) *A. R. Penfold und J. L. Simonsen, Soc. 1939, 87.*

3) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. 25, 1368 (1942).*

4) Die durch Abbau direkt erhaltene Säure wurde hier als *cis*- (V), die umgelagerte Säure auf Grund ihrer Entstehungsweise als *trans*-Verbindung (VI) formuliert. Diese Formulierungen sind zwar wahrscheinlich, aber vorläufig nicht durch weitere Befunde gestützt.

5) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. 25, 1364 (1942).*

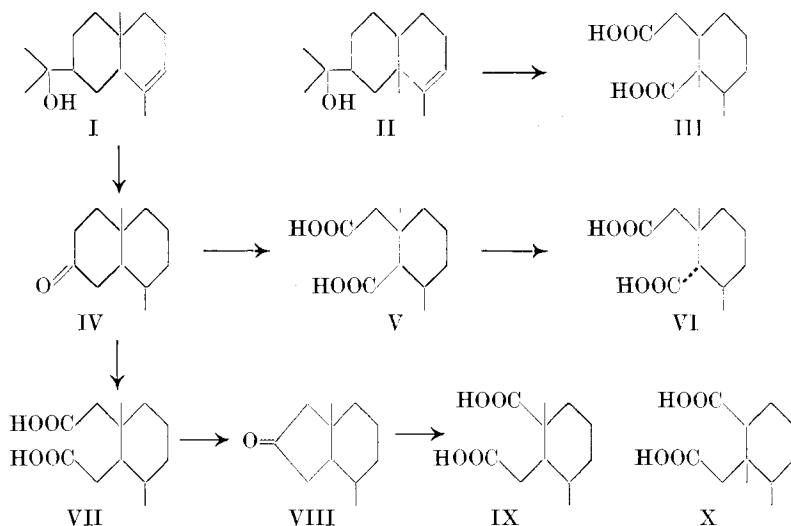
sich durch Oxydation mit Bromlauge glatt eine Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ (Smp. 142°) gewinnen. Sie erwies sich als identisch mit einer Dicarbonsäure dieser Zusammensetzung, die auch direkt durch Oxydation des Dihydro-eudesmols mit Chromsäure erhalten werden kann¹⁾ und für welche die Konstitution (VII) angenommen werden muss. Aus dieser Säure liess sich durch Erhitzen mit Eisenpulver und Bariumoxyd leicht das Dimethyl-hydrindanon $C_{11}H_{18}O$ (VIII) (Semicarbazone Smp. 238°) herstellen. Bei der Oxydation des letzteren mit konz. Salpetersäure entstand eine dritte Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. Diese zeigt einen Schmelzpunkt von 199° , ein $[\alpha]_D$ von -50° und bildet ein Anhydrid vom Smp. 94° . Sie ist demnach mit keiner der beiden obenerwähnten isomeren Dicarbonsäuren (V und VI) identisch. Es muss ihr offenbar die Konstitution (IX) einer 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-essigsäure-1-carbonsäure zukommen. Dass die Säure (IX) tatsächlich eine ringständige, tertiäre Carboxyl-Gruppe besitzt, zeigt sich in ihrem Verhalten bei der Behandlung mit konz. Salzsäure, wobei sie sich auch bei energischer Behandlung im Gegensatz zur Säure (V) nicht umlagern liess. Damit findet auch auf diesem Wege die Stellung der quaternären Methyl-Gruppe im Eudesmol nach Formel (I) ihre Bestätigung. Würde dem Eudesmol nämlich die Formel (II) zukommen, so sollte sich im Gegensatz zu den vorliegenden Beobachtungen, die aus dem Dimethyl-hydrindanon d. h. nach dem zweiten Abbauprozess gewonnene Säure, die in diesem Falle als (X) zu formulieren wäre, isomerisieren lassen, während umgekehrt die nach der 1. Abbaumethode gewonnene Säure $C_{11}H_{18}O_4$ gemäss Formel (III) nicht isomerisierbar wäre.

Das Verhalten des Dimethyl-esters der Säure (IX) bei der Verseifung zeigt, dass auch dieser Ester eine relativ schwer verseifbare Carbomethoxy-Gruppe besitzt, was mit der Formulierung der Säure nach (IX) übereinstimmt. Etwas überraschend ist dabei vielleicht, dass das tertiäre Carboxyl von (IX) doch deutlich weniger gehindert erscheint als die sekundären Carboxyl-Gruppen von (V) und (VI). Die Resultate dieser Verseifungsversuche sind in der Tabelle A zusammengestellt.

Tabelle A.

Dimethyl- ester von	Bedingungen	Verseift zu
V	24 Std.; 0,5-n. KOH	50,7%
	44 Std.; 0,5-n. KOH	50,7%
VI	14 Std.; 0,5-n. KOH	50,6%
IX	14 Std.; 0,1-n. KOH	63,2%
	18 Std.; 0,5-n. KOH	81,2%

¹⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. **25**, 1364 (1942).



Experimenteller Teil¹⁾.

Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (Smp. 135°) (V).

Die Ozonisierung der Dibenzyliden-Verbindung erfolgte nach der früheren²⁾ Vorschrift. Aus dem nach der Aufarbeitung erhaltenen Säure-Gemisch wurde der grösste Teil der Benzoesäure im Vakuum bei 50° durch Sublimation entfernt und der Rückstand anschliessend im Hochvakuum destilliert. Die zwischen $75-108^{\circ}$ (0,1 mm) übergehende Fraktion schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton bei 103° . Die Analyse einer Probe zeigte, dass zur Hauptsache das Anhydrid der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ vorliegt. Dieses wurde durch Kochen mit verdünnter wässriger Natronlauge in die Dicarbonsäure (V) übergeführt; Smp. $134-135^{\circ}$, aus wässrigem Aceton. Zur Analyse wurde bei 120° im Hochvakuum sublimiert.

3,700 mg Subst. gaben 8,357 mg CO_2 und 2,805 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_4$ Ber. C 61,66 H 8,47%
Gef. „ 61,63 „ 8,48%

$[\alpha]_D = +44,3^{\circ}$ ($c = 0,870$ in Aceton)

Anhydrid. 50 mg der Dicarbonsäure (Smp. 135°) wurden mit 3 cm³ Acetanhydrid 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert; Smp. $101-102^{\circ}$. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 75° sublimiert.

3,738 mg Subst. gaben 9,202 mg CO_2 und 2,720 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. C 67,32 H 8,22%
Gef. „ 67,18 „ 8,14%

Verseifung des Anhydrids während 3 Stunden mit 2-n. wässriger Natronlauge gab in sehr guter Ausbeute die Ausgangssäure (V) (Smp. 135°) zurück.

Isomere Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (Smp. 157°) (VI).

600 mg Dimethylester — hergestellt mit Diazomethan aus dem Rohprodukt der Ozonisierung — von der spez. Drehung $[\alpha]_D = +46,9^{\circ}$ ($c = 1,236$ in Aceton) wurden im

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, *Helv.* **25**, 1364 (1942).

Einschlussrohr mit 6 cm³ konz. Salzsäure während 65 Stunden auf 195° erhitzt. Nach dem Abdampfen der Salzsäure im Vakuum wurde das Rohprodukt in Aceton gelöst und durch Filtrieren (Glasnutsche) vom verkohlten Anteil getrennt. Der Rückstand der acetonischen Lösung (490 mg) wurde in Chloroform gelöst und mit wenig Aktivkohle behandelt. Dann wurde aus Chloroform-Hexan, und zweimal aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, wobei der konstante Schmelzpunkt von 156,5—157,5° erreicht wurde. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 130—140° Blocktemperatur sublimiertes Präparat.

3,638 mg Subst. gaben 8,212 mg CO₂ und 2,764 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₄	Ber. C 61,66	H 8,47%
	Gef. „ 61,60	„ 8,50%

$[\alpha]_D = -7,3^\circ$ ($c = 0,860$ in Aceton)

Isomerisierung der Dicarbonsäure (V) (Smp. 135°). 100 mg der Dicarbonsäure (V) vom Smp. 135° wurden im Einschlussrohr mit 1,5 cm³ konz. Salzsäure während 60 Stunden auf 195° erhitzt. Dann wurde die Salzsäure im Vakuum verdampft, der Rückstand in Aceton gelöst und mit wenig Tierkohle stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurde mit wenig Wasser verdünnt, wobei die Dicarbonsäure auskrystallisierte. Nach wiederholtem Umlösen aus Aceton-Hexan wurde sie in Nadeln vom Smp. 154° erhalten, die mit der analysenreinen Dicarbonsäure vom Smp. 156,5—157,5° keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Dimethylester der Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄ (VI) (Smp. 157°). 80 mg der Dicarbonsäure wurden mit einem Überschuss an ätherischer Diazomethan-Lösung über Nacht stehen gelassen. Nach dem Eindampfen wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit 2-n. Sodalösung gewaschen, wobei keine Säuren abgetrennt werden konnten. Der rohe Dimethylester wurde im Kragenkolben im Hochvakuum destilliert (Sdp. 105°).

3,758 mg Subst. gaben 8,930 mg CO₂ und 3,132 mg H₂O

21,974 mg Subst. wurden mit 0,5-n. alkohol. KOH 14 Stunden gekocht und verbrauchten 0,919 cm³ 0,1-n. KOH

C ₁₃ H ₂₂ O ₄	Ber. C 64,43	H 9,15%	Mol.-Gew. 242,31
	Gef. „ 64,85	„ 9,33%	Äqu.-Gew. 239,1

Anhydrid. 50 mg der Dicarbonsäure wurden mit 3 cm³ Acetanhydrid über Nacht unter Rückfluss gekocht, dann das Acetanhydrid im Vakuum abgedampft. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz das Anhydrid konstant bei 46°. Zur Analyse wurde 8 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,643 mg Subst. gaben 8,970 mg CO₂ und 2,646 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₆ O ₃	Ber. C 67,32	H 8,22%
	Gef. „ 67,19	„ 8,13%

Die Verseifung des Anhydrids erfolgte durch 3-stündiges Kochen mit 1-proz. wässriger Natronlauge. Nach dem Ansäuern mit 2-n. Salzsäure fiel die Dicarbonsäure in feinen Nadeln aus. Die so erhaltene Dicarbonsäure schmilzt nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Aceton bei 156—157° und zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung mit der Ausgangssäure.

Dicarbonsäure C₁₂H₂₀O₄ (VII) durch Oxydation mit Bromlauge aus dem Dimethyl-dekalon (IV).

8,52 g des Ketons (IV) wurden mit Bromlauge (hergestellt aus 1300 cm³ 10-proz. Natronlauge und 66,5 g Brom bei 0°) versetzt. Nach Zugabe von 25 cm³ Dioxan wurde das Oxydationsgemisch 3 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt; dann wurden die Neutralteile (3,6 g) mit Äther abgetrennt. Diese waren bromhaltig und konnten für eine weitere Oxydation verwendet werden. Die wässrige alkalische Schicht wurde unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert, der Überschuss an Oxydationsmittel mit

Natriumhydrogensulfid zerstört und zur Entfernung des Schwefeldioxyds auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fiel das Reaktionsprodukt ölig aus. Es wurde in Äther aufgenommen, mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 6,32 g eines Öles, das nach Zugabe von Hexan langsam kristallisierte; Smp. 142° aus Aceton-Hexan.

3,750 mg Subst. gaben 8,675 mg CO₂ und 2,995 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Ber. C 63,13	H 8,83%
	Gef. ,, 63,13	„ 8,94%

Die Dicarbonsäure ist nach der Mischprobe und Drehung mit der früher¹⁾ beschriebenen identisch.

Herstellung des Dimethyl-hydrindanons (VIII) durch Ringschluss aus der Dicarbonsäure C₁₂H₂₀O₄ (VII).

1 g der Dicarbonsäure C₁₂H₂₀O₄ (VII) wurde mit 1 g Eisenpulver und 100 mg Bariumoxyd-Pulver in einem *Claisen*-Kolben gut vermischt. Nun wurde der Kolben mit freier Flamme rasch erhitzt (bei langsamem Erhitzen im Metallbad waren die Ausbeuten schlechter), wobei zwischen 260–340° (Hauptmenge 260–280°) ein gelbbraun gefärbtes Öl überdestillierte. Dieses wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Soda-Lösung gewaschen. Das durch Destillation gereinigte Keton lieferte ein bei 238–239° schmelzendes Semicarbazon. Zur Analyse wurde dieses Derivat bei 200° Blocktemperatur im Hochvakuum sublimiert.

3,688 mg Subst. gaben 8,710 mg CO₂ und 3,103 mg H₂O

1,380 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

C ₁₂ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 64,54	H 9,48	N 18,82%
	Gef. ,, 64,45	„ 9,42	„ 19,11%

Andere Herstellungsverfahren erwiesen sich als weniger vorteilhaft. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure mit Bariumoxyd Ba(OH)₂·8 H₂O oder Acetanhydrid wurde das Keton in ca. 20-proz. Ausbeute erhalten, während es durch Kondensation des Dimethylesters nach *Dieckmann* in noch schlechterer Ausbeute entstand.

Dicarbonsäure C₁₁H₁₈O₄ (IX) vom Smp. 199°.

500 mg des Ketons (VIII) (regeneriert aus dem Semicarbazon) wurden mit 3 cm³ konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei setzte sofort starke Entwicklung von Stickoxyden ein und das zunächst dunkel gefärbte Gemisch wurde allmählich heller. Nach ungefähr 15 Minuten zeigten sich weisse Krystalle; nach weiteren 30 Minuten wurde mit 3 cm³ Wasser verdünnt und das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die Krystalle abgesaugt und das Rohprodukt (310 mg; Smp. 195–196°) aus Aceton-Hexan umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 199° erhöhte. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 160° Blocktemperatur sublimiert.

3,662 mg Subst. gaben 8,266 mg CO₂ und 2,780 mg H₂O

3,260 mg Subst. wurden in Alkohol gelöst und mit 0,01-n. KOH heiss titriert. Verbrauch 3,016 cm³ KOH

C ₁₁ H ₁₈ O ₄	Ber. C 61,66	H 8,47%	Mol.-Gew. 214,26
	Gef. ,, 61,60	„ 8,50%	Äqu.-Gew. 108,1
	[α] _D = +49,9° (c = 1,042 in Aceton)		

Anhydrid. 100 mg der Dicarbonsäure wurden mit 3 cm³ Acetanhydrid gekocht. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Anhydrid wurde aus Äther-Petroläther umkry-

¹⁾ *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. 25, 1371 (1942).*

stallisiert; Smp. 92—94°. Zur Analyse wurde 12 Stunden im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

3,648 mg Subst. gaben 8,916 mg CO₂ und 2,547 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₃ Ber. C 67,32 H 8,22%
Gef. ,, 66,70 ,, 7,81%

Der Dimethylester wurde aus 300 mg der Säure (Smp. 199°) durch Umsetzung mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan hergestellt. Bei der Aufarbeitung konnten keine sauren Anteile isoliert werden. Der Dimethylester wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

$d_4^{20,5} = 1,0641$; $n_D^{20,5} = 1,4645$; M_D Ber. 63,34 Gef. 62,89

3,772 mg Subst. gaben 8,894 mg CO₂ und 3,102 mg H₂O

20,398; 21,766 mg Subst. wurden 14; 18 Stunden mit 0,1-n.; 0,5-n. KOH gekocht. Zurücktitriert mit 0,1-n. H₂SO₄. Verbrauch 1,064; 1,459 cm³ 0,1-n. KOH

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15% Mol.-Gew. 242,31
Gef. ,, 64,35 ,, 9,20% Äqu.-Gew. 191,7; 149,2

Der Monoäthylester wurde wie folgt hergestellt: 2,6 g der Dicarbonsäure (IX) (Smp. 199°) wurden in 50 cm³ absolutem Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure über Nacht gekocht. Nach Aufnahme in Äther wurden die sauren Anteile mit verdünnter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen. Bei der weiteren Aufarbeitung wurde ein bei 155° (0,05 mm) destillierendes Öl erhalten.

3,684 mg Subst. gaben 8,693 mg CO₂ und 3,021 mg H₂O

3,812 mg Subst. verbrauchten 5,038 mg 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15 OC₂H₅ 18,60%
Gef. ,, 64,39 ,, 9,18 ,, 19,84%

Amid-äthylester. 3 g Monoäthylester wurden mit 9 g Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsabschluss bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann eine Stunde gekocht. Nach dem Verdampfen des Thionylchlorids im Vakuum verblieben 3,06 g Öl, das in der Kälte langsam mit 17,5 g konz. Ammoniak versetzt und nach einer Stunde Stehen bei Zimmertemperatur noch 15 Minuten erwärmt wurde. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mit absolutem Äther extrahiert und das nach Verjagen des Äthers erhaltene zähe, gelbe Öl aus Aceton-Hexan krystallisiert. Es wurden 1,35 g Krystalle vom Smp. 128° erhalten. Bei der Sublimation im Hochvakuum bei 100° Blocktemperatur stieg der Smp. auf 132°.

3,699 mg Subst. gaben 8,768 mg CO₂ und 3,130 mg H₂O

1,532 mg Subst. gaben 0,080 cm³ N₂ (15°, 717 mm)

C₁₃H₂₃O₃N Ber. C 64,70 H 9,61 N 5,81%
Gef. ,, 64,69 ,, 9,47 ,, 5,84%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen
Hochschule, Zürich.