

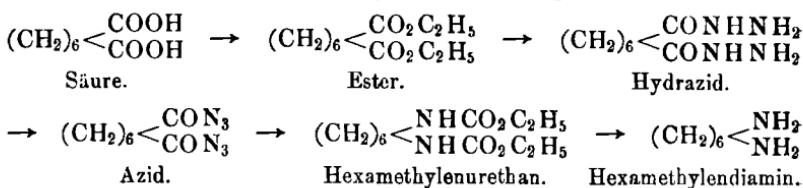
Mittheilungen.

211. Th. Curtius und H. Clemm: Ersatz von Carboxyl durch Amid in mehrbasischen Säuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Anknüpfend an die von dem Einen von uns entdeckte Reaction¹⁾), dass in allen einbasischen Säuren Carboxyl durch Amid leicht und glatt ersetzt werden kann, wenn man ihre Azide $R \cdot CON_3$ zunächst darstellt, haben wir diese Untersuchungen auf eine Reihe von mehrbasischen Fettsäuren, namentlich auf Glutarsäure, Korksäure, Azelaïnsäure, Sebacinsäure, Tricarballylsäure übertragen, hauptsächlich, um auf anderen Wegen nicht, oder nur schwierig darstellbare Polyaminbasen zu gewinnen.

In Bezug auf Korksäure ergab sich so Folgendes:



Korksäurehydrazid, $(\text{CH}_2)_6(\text{CONHNH}_2)_2$.

Zu $2\frac{1}{2}$ Molekülen nahezu siedenden Hydrazinhydrates lässt man 1 Mol. Korksäureester am Rückflusskühler fliessen. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird wie Benzhydrazid²⁾ gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blätter vom Schmp. 185—186°. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 47.5, H 8.9, N 27.7.

Gef. » » 47.8, » 8.3, » 27.4.

Korksäureazid, $(\text{CH}_2)_6(\text{CON}_3)_2$.

Korksäurehydrazid wird in viel Wasser gelöst, $2\frac{1}{2}$ Moleküle Natriumnitrit zugegeben und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Das Azid scheidet sich im Verlauf von kurzer Zeit krystallinisch aus. Der mit Eiswasser ausgewaschene Niederschlag wird im Vacuum getrocknet. Farblose Nadeln vom Schmp. etwa 25°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in den übrigen Mitteln. Besitzt angreifenden

¹⁾ Diese Berichte **27**, 778; Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 289 ff.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 295.

Geruch. Verpufft trocken lebhaft unter Detonation beim Erwärmen. Ist flüchtig.

Hexamethylendiäthylurethan, $(\text{CH}_2)_6(\text{NHCO C}_2\text{H}_5)_2$.

Das trockene Azid wird am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die Reaction vollzieht sich schon bei gelindem Erwärmen. Der Alkohol wird abdestillirt, der erstarnte Rückstand aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 84° . Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 11.1.

Gef. » » 10.8.

Salzaures Hexamethylendiamin, $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2\text{HCl})_2$.

Hexamethylendiäthylurethan wird mit concentrirter Salzsäure im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure in Strömen. Die Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen reines salzaures Hexamethylendiamin, welches aus absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln, welche bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$.

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.77.

Zur Darstellung der Basis wird das salzaure Salz mit concentrirter Kalilauge zersetzt und mit Chloroform behandelt. Die durch Aetzkali getrocknete Lösung wird fractionirt. Wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche zwischen $192-195^\circ$ siedet. Erstarrt bei Zimmertemperatur zu farblosen Krystallblättern, welche gegen 40° schmelzen.

Dibenzoylhexamethylendiamin, $(\text{CH}_2)_6(\text{NHCO C}_6\text{H}_5)_2$.

Entsteht durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung des salzauren Salzes mit Benzoylchlorid. Die Flocken werden aus Weingeist oder aus Benzol umkristallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. $154-155^\circ$ ¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 74.07, H 7.44, N 8.64.

Gef. » » 74.07, » 7.68, » 8.70.

¹⁾ Das von Garcia (Z. physiol. Chem. 17, 543 ff.) aus Fleisch dargestellte sogenannte »Dibenzoylhexamethylendiamin« schmilzt bei 125° .