

ierten Schüttel-Ente läßt man zu 1 g nach Adams dargestelltem, in 50 ccm Eisessig + 5 ccm Schwefelsäure suspendiertem Palladium-Mohr, 20 g in 100 ccm Eisessig gelöstes Nitril innerhalb $\frac{3}{4}$ —1 Stde. zutropfen. Die Wasserstoff-Aufnahme ist so lebhaft, daß die theoretische Menge aufgenommen ist, wenn das Nitril eingetropft ist. Es wird vom Katalysator abfiltriert, eine der zugesetzten Schwefelsäure entsprechende Menge Alkali zugefügt und der Eisessig im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird mit 50-proz. Kalilauge versetzt und die sich abscheidende Base mit Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Ausziehen der Lauge mit Äther wird dieser nach dem Trocknen über KOH mit HCl-Gas behandelt und verdampft. Es hinterbleiben 20—21 g Mezcalin-Chlorhydrat vom Schmp. 178—180° = 90—95 %. Aus Alkohol kommt es leicht ganz rein vom Schmp. 184°.

Mezcalin: Verdampft man die oben erhaltene Äther-Lösung vor dem Einleiten von HCl-Gas, so erstarrt das Mezcalin nach kurzem Stehen im Vakuum-Exsiccator beim Anreiben zu farblosen Krystallen vom Schmp. 30—32°.

0.0308 g Subst. (nicht weiter gereinigt): 0.0708 g CO₂, 0.0229 g H₂O.

C₁₁H₁₇O₃N (211.1). Ber. C 62.56, H 8.12.

Gef. „ 62.70, „ 8.32.

Mezcalin-Pikrat: Zu einer Lösung von Mezcalin in absol. Äther wird überschüssige ätherische Pikrinsäure zugesetzt. Es scheidet sich eine Trübung aus, die sich nach 1 Stde. in schönen Krystallnadeln auf dem Boden abgesetzt hat. Die gelben bis roten Nadelchen zeigen den Schmp. 215—217°; nach dem Umlösen aus Äthanol ist der Schmp. bei 217° bis 219° konstant.

0.0244 g Subst.: 0.0414 g CO₂, 0.0102 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₁₀N₄ (440.2). Ber. C 46.4, H 4.50.

Gef. „ 46.28, „ 4.67.

130. Erich Benary: Über die Einwirkung von Säure-chloriden auf einige Azine.

(Eingegangen am 13. März 1934.)

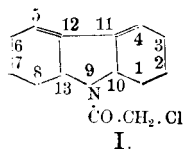
Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid wandelt sich Benzaldazin, einer Angabe von G. Minunni und C. Carta Satta¹⁾ zufolge, in Benzalbenzoyl-hydrazin, unter Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd, um. Entsprechend verläuft, wie gelegentlich beobachtet wurde, die Reaktion mit Chlor-acetylchlorid; es entsteht also *N*-Benzal-*N'*-chloracetyl-hydrazin, C₆H₅.CH:N.NH.CO.CH₂.Cl. Das Vorliegen dieser Substanz ergab sich mit Sicherheit aus ihrer Umsetzung mit Anilin, wobei das bekannte Benzal-phenylglycin-hydrazid²⁾ erhalten wurde. Analog verläuft die Reaktion zwischen α,β-Dibrom-propionylbromid und Benzaldazin.

Im Gegensatz zum Benzaldazin blieb Acetophenon-azin bei der gleichen Behandlung mit Chlor-acetylchlorid unverändert. Dagegen reagierte Cyclohexanon-azin damit so heftig, daß zur Milderung der Umsetzung Zusatz eines Verdünnungsmittels notwendig war. Der Reaktionsverlauf war aber hier von dem beim Benzaldazin verschieden. Es entstand unter

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **29**, II 377 [1899].

²⁾ Radenhausen, Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 448 [1895].

Abspaltung der Hälfte des Azin-Stickstoffs, jedenfalls als Ammoniumchlorid, eine Chloracetyl-Verbindung, die als das *N*-Derivat eines Oktahydro-carbazols gemäß Formel I anzusprechen ist.



Das ergab sich insbesondere aus ihrem Verhalten gegenüber alkohol. Kali. Dabei lieferte sie, wie sich zeigte, unter Abspaltung des Säure-Restes eine chlor-freie Substanz, die sich als identisch mit einem von W. H. Perkin und S. G. P. Plant³⁾ synthetisierten Oktahydro-carbazol, $C_{12}H_{17}N$, erwies. Diesem Stoff liegt, wie mit größter Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist, die in Formel I ausgedrückte Struktur zu Grunde⁴⁾. Er wurde gleichfalls aus Cyclohexanon-azin gewonnen, als dieses in Tetralin mit Salzsäure bei 180° behandelt wurde. Die Bildung der Chloracetylverbindung ähnelt diesem Prozeß, bemerkenswert ist aber, daß hier der Ringschluß schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten geht. Entsprechend war zu erwarten, daß die Reaktion mit Acetyl- an Stelle von Chloracetyl-chlorid direkt zu dem analogen Acetyl-derivat führen würde, das Perkin und Plant schon beim Kochen ihres Hydro-carbazols mit Essigsäure-anhydrid erhalten hatten. Der Versuch bestätigte die Erwartung. Man wird also nach dieser Methode im Bedarfs-falle beliebige Säure-Derivate dieses Oktahydro-carbazols einfacher als nach dem Perkin-Plantschen Verfahren sich beschaffen können. Die Reaktion wurde analog mit Brom-isobutyrylbromid und mit *p*-Nitro-benzoyl-chlorid ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

N-Benzal-*N'*-chloracetyl-hydrazin: Übergießt man 5 g Benzal-dazin mit 3 g Chlor-acetylchlorid, so löst es sich unter starker Erwärmung auf, die Mischung erstarrt aber rasch zu einer fast weißen Krystallmasse. Auf Zusatz von verd. Sodalösung bleibt die Chloracetyl-Verbindung, neben gebildetem Benzaldehyd, ungelöst. Aus Holzgeist bildet sie farblose Nadeln, die bei 165–166° schmelzen. Sie ist in verd. Natronlauge löslich und daraus bei vorsichtiger Säure-Zugabe unverändert fällbar.

0.1977 g Sbst.: 23.4 ccm N (16°, 771 mm). — $C_9H_9ON_2Cl$. Ber. N 14.25. Gef. N 14.19.

Kocht man die Substanz mit Anilin und Alkohol etwa 2 Stdn., so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die aus heißem Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 176° bilden, demnach Benzal-phenylglycin-hydrazid sind.

N-Benzal-*N'*-[α , β -dibrom-propionyl]-hydrazin gewinnt man entsprechend aus α , β -Dibrom-propionylchlorid und Benzaldazin. Aus verd. Alkohol Nadeln vom Schmp. 135°.

0.1722 g Sbst.: 0.1954 g AgBr. — $C_{10}H_{10}ON_2Br_2$. Ber. Br 47.90. Gef. Br 48.29.

9-Chloracetyl-1.2.3.6.7.8.10.13-oktahydro-carbazol (I): 6 g Cyclohexanon-azin wurden nach und nach vorsichtig, um zu lebhaftere Reaktion zu vermeiden, in eine konz., ätherische Lösung von 3 g Chloracetylchlorid eingetragen. Nach kurzem Stehenlassen wurde die dick-

³⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1503 [1924].

⁴⁾ Plant, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1595; v. Braun u. Ritter, B. **55**, 3792 [1922]; v. Braun u. Schörnig, B. **58**, 2156 [1925].

flüssige Masse mit Wasser versetzt; sie erstarrt dann allmählich, so daß man die Chloracetyl-Verbindung absaugen kann. Die an der Luft sich schmutzig braun färbenden Verunreinigungen wäscht man mit wenig Alkohol aus. Das Chlorid (etwa 1.5 g) bildet aus Alkohol derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 90–91°.

0.1050 g Subst.: 5.3 ccm N (18°, 776 mm). — $C_{14}H_{18}ONCl$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.62.

Verrührt man das Chlorid mit alkohol. Kali und versetzt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit Wasser, so fällt das Oktahydro-carbazol vom Schmp. 102° mit den von Perkin und Plant angegebenen Eigenschaften aus. Ein schwer lösliches Sulfat letzteren Stoffes wurde in langen Nadeln erhalten, als das Chlorid mit Pyridin kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure übersäuert wurde.

9-Acetyl-1.2.3.6.7.8.10.13-oktahydro-carbazol entsteht analog beim Zufügen der doppelten Menge Cyclohexanon-azin zu Acetylchlorid in etwas Äther. Es schmolz entsprechend Perkin und Plant bei 73°.

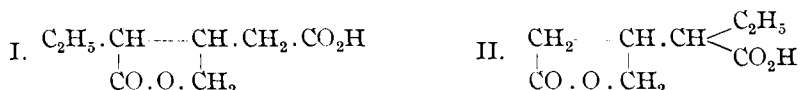
Das ähnlich hergestellte 9-[α -Brom-isobutyryl]-oktahydro-carbazol bildet aus wenig Alkohol harte Krystalle vom Schmp. 130–131°, das *p*-Nitro-benzoyl-Derivat aus heißem Alkohol gelbe Nadelchen vom Schmp. 163–165°.

131. N. A. Preobrashenski, A. M. Poljakowa und W. A. Preobrashenski: Synthese der Homo-pilopsäuren.

[Aus d. „Lasin“-Institut d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Moskau.]

(Eingegangen am 23. Februar 1934.)

Die natürliche Homo-pilopsäure ist ein Produkt des oxydativen Zerfalls des Pilocarpins. Synthetisch wurde die Säure zuerst von Jowett¹⁾ durch Oxydation von Iso-pilocarpin oder Pilocarpin mit Kaliumpermanganat erhalten. Jowett erteilte der Homo-pilopsäure die Formel I, die daraus folgt, daß beim Schmelzen der Säure mit Ätzkali *rac.* Äthyl-tricarballoylsäure, $C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten wird, deren Struktur sich durch eine Synthese sicherstellen ließ. Jedoch schließt Jowetts Beweis die Möglichkeit noch einer anderen Formel (II) für die Homo-pilopsäure nicht aus.



In letzter Zeit hat diese zweite Formel ihre Bedeutung verloren, da Shiro, Akabori und Numana²⁾ bewiesen haben, daß in dem bereits von Jowett aus Pilocarpin erhaltenen 1-Methyl-5-amyl-imidazol das *n*-Amyl-Radikal und keine verzweigte Seitenkette enthalten ist. Jedoch mußte erst die völlige Synthese der Homo-pilopsäure aus der Pilopsäure, die

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 1343, 1369 [1901].

²⁾ B. **66**, 159 [1933].