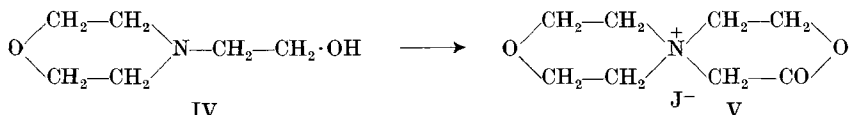
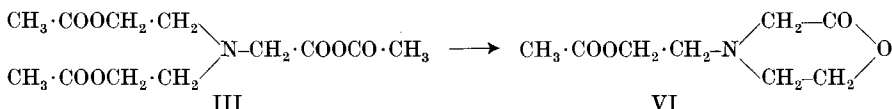
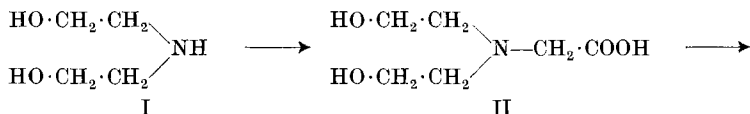


## 24. Derivate des Diäthanolamins und des N-Oxyäthyl-morpholins

von E. Hardegger und H. Ott.

(11. III. 54.)

Im Zusammenhang mit unseren Versuchen<sup>1)</sup> zur Überbrückung der Oxy- und Amino-Gruppe im  $\psi$ - bzw. Nor- $\psi$ -tropin wurden u. a. mit Diäthanolamin (I) und mit N-Oxyäthyl-morpholin<sup>2)</sup> (IV) als Modellsubstanzen die folgenden, aus dem Formelschema ersichtlichen Umsetzungen durchgeführt.



Die bereits bekannte, aus Glykokollester mit Äthylenoxyd<sup>3)</sup> bzw. Diäthanolamin, Formaldehyd und Kaliumcyanid<sup>4)</sup> hergestellte, bei 191° schmelzende Diäthanolamino-essigsäure (II)<sup>5)</sup> war aus Diäthanolamin (I) und Jodessigsäure in quantitativer Ausbeute zugänglich. Die Dioxy-säure II gab mit Acetanhydrid nicht das erwartete Lacton VI, sondern eine nicht kristallisierte, im Hochvakuum bei 110–120° unzersetzt destillierende Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N, welche sowohl als ein gemischtes Anhydrid III des Diäthanolamino-essigsäure-diacetats und der Essigsäure, wie auch als Anlagerungsprodukt von Lacton VI und Acetanhydrid aufgefasst werden kann. Das Lacton VI des Diäthanolamino-essigsäure-monoacetats entstand aus der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N

<sup>1)</sup> Helv. **36**, 1186 (1953); **37**, 685 (1954).

<sup>2)</sup> Wir danken der *Union Carbide Europa, S.A.* in Genf für die geschenkwiese Überlassung einer grösseren Menge N-Oxyäthyl-morpholin.

<sup>3)</sup> A. Kiprianow, J. chim. Ukraine, wiss. Teil (russ.) **2**, 236 (1926), ref. in Chem. Zbl. **1927**, I, 2654.

<sup>4)</sup> W. F. Ljubomudrow, Ukrain. chem. J. **11**, 119 (1936), ref. in Chem. Zbl. **1936**, II, 3296.

<sup>5)</sup> Vgl. auch Chem. Zbl. **1940**, II, 1944.

in vorzüglicher Ausbeute sowohl durch milde Alkoholyse wie durch Hydrolyse.

Aus der Umsetzung von N-Oxyäthyl-morpholin (IV) mit Jodessigsäure konnte in mässiger Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt das kristallisierte, in Methanol schwer lösliche Spirolacton V isoliert werden.

Die Verbindungen III, V, VI sind neu.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Diäthanolamino-essigsäure (II) aus Diäthanolamin (I) und Jodessigsäure. 2,10 g (20 Millimol) Diäthanolamin und 1,86 g (10 Millimol) Jodessigsäure wurden in methanolischer Lösung 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei sich die Diäthanolamino-essigsäure (II) in weissen, schön ausgebildeten Nadeln vom Smp. 186° ausschied. Ausbeute quantitativ. Das aus Methanol-Wasser umkristallisierte Analysenpräparat vom Smp. 191,5° wurde 4 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,624 mg Subst. gaben 5,880 mg CO<sub>2</sub> und 2,565 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 44,16 H 8,03% Gef. C 44,29 H 7,92%

Acetylierung von Diäthanolamino-essigsäure (III aus II). 490 mg Diäthanolamino-essigsäure (II) wurden mit 1,5 g Acetanhydrid und 1,5 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin 3 Tage bei 20° stehengelassen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Acetanhydrids und des Pyridins am Vakuum blieben 585 mg eines gelblichen Öls zurück, das zur Analyse im Hochvakuum bei 110–120° destilliert wurde.

3,952 mg Subst. gaben 7,229 mg CO<sub>2</sub> und 2,334 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N Ber. C 49,82 H 6,63% Gef. C 49,92 H 6,61%

Lacton VI des Diäthanolamino-essigsäure-acetats (N-Acetoxyäthyl-morpholon) aus III. a) Alkoholyse. 650 mg der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N wurden in 6 cm<sup>3</sup> Methanol mehrere Tage stehengelassen und hierauf noch ½ Std. zum Sieden erhitzt. Das nach dem Entfernen des Methanols zurückbleibende ölige Reaktionsprodukt wurde durch Hochvakuumdestillation bei 80° analysenrein erhalten.

3,601 mg Subst. gaben 6,804 mg CO<sub>2</sub> und 2,277 mg H<sub>2</sub>O  
 3,744 mg Subst. gaben 0,256 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 724 mm)  
 C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 51,34 H 6,95 N 7,48%  
 Gef. „ 51,56 „ 7,08 „ 7,49%

b) Hydrolyse. 850 mg der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N wurden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; hierauf wurde das Wasser am Vakuum entfernt. Das ölige, hochviskose Reaktionsprodukt wurde durch Destillation im Hochvakuum bei 80° als klares, farbloses Öl erhalten. Nach mehrtägigem Stehen kristallisierten darin wenige mg Diäthanolamino-essigsäure, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde zur Analyse zweimal bei 80° im Hochvakuum destilliert.

3,408 mg Subst. gaben 6,400 mg CO<sub>2</sub> und 2,210 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 51,34 H 6,95% Gef. C 51,25 H 7,26%

Spirolacton V aus N-Oxyäthyl-morpholin (IV) und Jodessigsäure. 1,0 g N-Oxyäthyl-morpholin (IV) und 1,4 g Jodessigsäure, gelöst in 4 cm<sup>3</sup> Methanol, reagierten miteinander unter starker Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde noch ½ Std. zum Sieden erhitzt und die nach 24-stündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle von der durch Jodausscheidung dunkelbraun gefärbten Mutterlauge befreit. Das rohe, gelbliche Spirolacton V (390 mg) kristallisierte aus Wasser-Methanol in gut ausgebildeten weissen

<sup>1)</sup> Alle Smp. sind korrigiert.

Nadeln vom Smp. 234°. Das zweimal aus Wasser-Methanol umkristallisierte Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 65° im Hochvakuum getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 4,519 mg CO<sub>2</sub> und 1,629 mg H<sub>2</sub>O

4,989 mg Subst. gaben 0,225 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 718 mm)

4,287 mg Subst. gaben 1,812 mg J<sub>2</sub>

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NJ Ber. C 32,12 H 4,72 N 4,68 J 42,43%

Gef. „ 32,29 „ 4,77 „ 4,95 „ 42,27%

Die wässrige Lösung des Präparats schied bei Zugabe von Silbernitratlösung sofort AgJ in quantitativer Ausbeute aus.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Aus Diäthanolamin und N-Oxyäthyl-morpholin wurden die im Formelschema mit II, III, V und VI bezifferten Verbindungen und davon III, V, VI erstmals hergestellt. Die Konstitution von III ist nicht gesichert.

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

## 25. Cordeauxiachinon, ein Blattfarbstoff aus *Cordeauxia edulis*

von J. H. Lister, C. H. Eugster und P. Karrer.

(14. XII. 54.)

In wasserarmen Gebieten von Britisch- und Italienisch-Somaliland sowie in Äthiopien wächst ein Strauch, *Cordeauxia edulis* (*Hemsl.*), Familie Leguminosae, Unterfamilie Caesalpinioideae, dessen essbare, kastanienähnliche Frucht<sup>1)</sup> für die Eingeborenen ein Nahrungsmittel darstellt<sup>2)</sup>. Der Strauch ist sehr dicht verzweigt und mit paarig gefiederten Blättern belaubt, welche an ihrer Unterseite mit roten Drüsen besetzt sind. Beim Berühren und Reiben der Blätter wird die Haut blutrot gefärbt, wie schon in den ersten botanischen Beschreibungen der Pflanze angegeben wird<sup>3)</sup>. Dieser Farbstoff ist offenbar noch nie untersucht worden.

Herr P. R. O. Bally in Nairobi hatte die Freundlichkeit, uns auf die Pflanze aufmerksam zu machen und uns eine gewisse Menge der Blätter dieser Pflanze zu beschaffen. Wir danken Herrn Bally für diese Hilfe aufs beste und möchten auch Herrn J. M. Watson, Director of the Agricultural and Veterinary Services in Nairobi, für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Untersuchung unseren verbindlichsten Dank ausdrücken.

<sup>1)</sup> Eingeborenennamen sind: Yeheb, Gieheb, Geheb, Gud, Guda.

<sup>2)</sup> Allgemeine Untersuchung z. B. F. Carlisi, Ann. chim. applicata **27**, 564 (1937).

<sup>3)</sup> Kew Bulletin **1907**, 361. E. Chiovenda, Flora Somala, S. 156 (Rom 1929). Hooker, Icones plantarum, Vol. IX, tabulae 2838 et 2839 (London 1907). (Hier auch genaue Beschreibung der Farbstoffdrüsen.)