

$C_{10}H_8$. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.54, » 6.25.

Es ist merkwürdig, dass die in Rede stehenden Umwandlungsproducte des Hämatoxylin bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin ergeben, während aus den entsprechenden Umwandlungsproducten des Brasilins das Brasan entsteht. Der Nachweis des Naphtalinkerns in diesen Umwandlungsproducten des Hämatoxylin bildet aber für die theoretischen Ableitungen von Kostanecki und Lloyd (s. die vorstehenden Mittheilungen) eine starke Stütze.

Bern, Universitätslaboratorium.

381. M. Conrad und K. Hock: Formaldehydderivate der Urethane.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Krystallisirtes Methylendiurethan ist bisher nicht erhalten worden. Nach Curtius (Journ für prakt Chem. [2] 52, 225) soll Methylendiurethan in Form einer öligen Flüssigkeit beim Eindampfen der ätherischen Lösung von Malonsäureazid mit Alkohol entstehen.

Anhydroformaldehydurethan bildet sich nach C. A. Bischoff und F. Reinfeld (diese Berichte 36, 39 [1903]) durch Condensation von Urethan mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure, jedoch in so geringer Menge, dass das zur Bestimmung der Molekulargröße nöthige Material nicht gewonnen werden konnte.

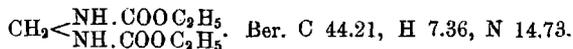
Es wurde nun gefunden, dass bei der Condensation von Formaldehyd mit Urethan je nach Art und Dauer der Einwirkung und der Formaldehydmengen, sowohl Methylendiurethan als Anhydroformaldehydurethan leicht und in guter Ausbeute krystallisiert erhalten werden kann. Arbeitet man bei niedriger Temperatur und mit verdünnten Lösungen, so erhält man vorzugsweise Methylendiurethan; leitet man jedoch die Einwirkung so, dass die Reactionswärme zur vollen Geltung kommt oder unterstützt man diese durch Erhitzen, so bildet sich, im Gegensatz zu den Angaben von C. A. Bischoff und F. Reinfeld, ein in Wasser schwer lösliches Oel, das durch geeignetes Verfahren in Krystalle verwandelt werden kann.

I. Methylendiurethan.

178 Th. (2 Mol.) Urethan werden in 1000 Th. kalten Wassers gelöst und dieser Lösung unter Kühlung 75 Th. (1 Mol.) 40-procentige Formaldehydlösung und 2—3 Th. concentrirte Salzsäure zuge-

geben. Nach einigen Stunden beginnt Krystallbildung, die erst nach mehreren Tagen ihr Ende erreicht. Die Krystalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Sie zeigen sodann den constanten Schmp. 131° . In Wasser sind sie schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol oder Aether. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. Durch die Analyse erwies sich der neue Körper als reines Methylendiurethan.

0.131 g Sbst.: 0.212 g CO_2 , 0.0855 g H_2O . — 0.1723 g Sbst.: 22 ccm N (17° , 755 mm).



Gef. » 44.12, » 7.25, » 14.72.

Verwendet man zur Condensation nach obigem Verfahren Methylurethan und Formaldehyd, so erhält man Krystalle, welche bei 125° schmelzen. Diese dem Methylendiurethan analoge Verbindung wurde nicht näher untersucht.

II. Anhydroformaldehydurethan.

89 Th. (1 Mol.) Urethan werden in der gleichen Gewichtsmenge 40-procentigen Formaldehyds gelöst und 20—25 Th. concentrirte Salzsäure zugegeben. Die Temperatur steigt rasch auf 70 — 80° . Nachdem die Hauptreaction beendet ist, wird das Gemisch noch einige Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten fügt man etwas Wasser hinzu und hebt das ausgeschiedene, dicke und zähe Oel von der überstehenden, wässrigen Schicht ab, oder man extrahirt es mit Aether, worin es sehr leicht löslich ist. Nochmals mit Wasser gewaschen, wird es nach dem Verdunsten des Aethers durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade oder rascher im Oelbade bei 150° vollständig wasserfrei gemacht. Um dieses dicke Oel, welches selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator nicht leicht erstarrt, in Krystalle überzuführen, erhitzt man es mit Eisessig und Essigsäureanhydrid im Autoclaven auf 120 — 180° . Statt im Autoclaven zu erhitzen, kann man auch durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler den gewünschten Zweck erreichen. Die Essigsäure wird sodann verjagt und der Rückstand in kaltes Wasser gegossen. Er erstarrt bald zu festen, harten Krystallen, welche, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmp. 102° zeigen. Die Krystalle lösen sich fast garnicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol oder Aether, sehr leicht in kaltem Benzol. Durch die Analyse erwiesen sie sich als Anhydroformaldehydurethan.

0.127 g Sbst.: 0.221 g CO_2 , 0.0835 g H_2O . — 0.216 g Sbst.: 26.4 ccm N (17° , 761 mm).

$\text{CH}_2:\text{N}.\text{COOC}_2\text{H}_5$. Ber. C 47.52, H 6.93, N 13.86.

Gef. » 47.45, » 7.30, » 14.20.

Um zu erfahren, ob entsprechend dem Anhydroformaldehydanilin und ähnlichen aromatischen Verbindungen auch bei diesem Körper Polymerisation eintritt, haben wir die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von E. Beckmann ausgeführt.

I. 0.29 g Sbst. vom Schmp. 102° bewirkten, in 36.7 g wasserfreiem Aether gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.075° .

II. 1.0185 g Sbst. in 36.7 g Aether: Siedepunktserhöhung 0.26° .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. M 202. Gef. M 222, 225.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben demnach mit hinreichender Genauigkeit, dass die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ zu verdoppeln ist.

Die Bildung des Viererrings $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CO}.\text{N}---\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2.\text{N}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$ kann

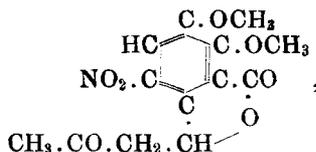
somit als erwiesen angesehen werden. Methylendiurethan ist vollständig geschmacklos, Anhydroformaldehydiurethan dagegen von lange anhaltendem, intensiv bitterem Geschmack.

Hr. Prof. J. v. Mering in Halle hatte die Freundlichkeit, oben genannte Präparate auf ihre physiologische Wirkung zu prüfen und stellte fest, dass beide Körper ungiftig sind. Eine besondere medicinische Wirkung konnte ihnen nicht zugesprochen werden.

382. G. Book: Ueber das Acetonyl-nitro-meconin und die Reduction desselben.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Im Anschluss an meine Abhandlung¹⁾ über das bei der Darstellung von Opianindigo aus Nitroopiansäure und Aceton entstehende Acetonyl-nitro-meconin:



habe ich diese letztere Verbindung sowie ihre Umwandlung in Chinaldinderivate weiter studirt. Eine am Acetonyl-nitro-meconin ausgeführte Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel ergab folgendes Resultat:

0.2096 g Sbst.: 0.3474 g AgJ. — 0.2105 g Sbst.: 0.3579 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_7$. Ber. CH_3 10.17. Gef. CH_3 10.69, 10.93.

¹⁾ Diese Berichte 35, II, 1498 [1902].