

$\text{CH}_2:\text{N}.\text{COOC}_2\text{H}_5$. 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

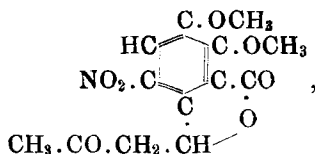
somit als erwiesen angesehen werden. Methylendiurethan ist vollständig geschmacklos, Anhydroformaldehydiurethan dagegen von lange anhaltendem, intensiv bitterem Geschmack.

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:

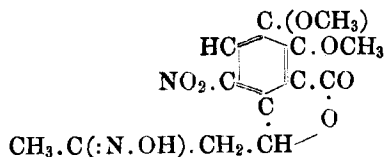
0.2096 g Sbst.: 0.3474 g AgJ. — 0.2105 g Sbst.: 0.3579 g AgJ.

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

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

Ausserdem wurde im Acetonyl-nitro-meconin die Gegenwart der Ketogruppe durch Darstellung des Oxims, Phenylhydrazons und Semicarbazons nachgewiesen.

Acetonyl-nitro-meconin-oxim,



3 Theile Acetonyl-nitro-meconin werden in alkoholischer Lösung mit je 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin und entwässertem Natriumacetat $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen scheidet die rothgelbe Flüssigkeit das Oxim als krystallinischen Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisirt kleine, gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln.

0.1945 g Sbst.: 0.3618 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1974 g Sbst.: 0.3675 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1779 g Sbst.: 13.70 ccm N (21.5° , 748.4 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 50.32, H 4.52, N 9.03.
Gef. » 50.75, 50.76, » 5.19, 4.96, » 8.65.

Acetonyl-nitro-meconin-phenylhydrazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$.

3 Theile Acetonyl-nitro-meconin werden, in Alkohol suspendirt, mit einer alkoholischen Lösung von 2 Theilen Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in rothgelben, verfilzten Nadelchen aus. Aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt, schmilzt es bei 184° .

0.1740 g Sbst.: 0.3770 g CO_2 , 0.0807 g H_2O . — 0.1589 g Sbst.: 15.1 ccm N (23.5° , 760 mm).

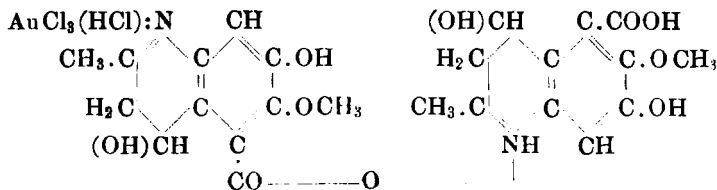
$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 59.22, H 4.94, N 10.91.
Gef. » 59.08, » 5.17, » 10.74.

Acetonyl-nitro-meconin-semicarbazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$.

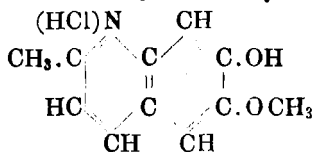
Nach etwa 10 Minuten langem Sieden der wässrig-alkoholischen Lösung von 2 Theilen Acetonyl-nitro-meconin und je 1 Theil von salzsaurem Semicarbazid und 1 Theil entwässertem Natriumacetat scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Semicarbazon in schwach gelblichen Nadelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 218° .

0.1923 g Sbst.: 0.3372 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 23.20 ccm N (23.5° , 758.4 mm). — 0.1506 g Sbst.: 20.4 ccm N (22° , 760.3 mm).

neutralisirt ist, ist jetzt die Basicität gross genug, um mit Goldchlorid das Golddoppelsalz zu bilden, wie folgende Formel zeigt:



Salzsaures Oxy-methoxy-chinaldin,



Diese schon früher beschriebene Verbindung schmilzt bei 232° und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine schwache Rosa-färbung.

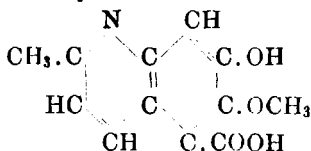
Das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$, fällt in schönen, kanariengelben, verfilzten Nadelchen aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 233° schmelzen.

0.2040 g Subst.: 0.3656 g CO_2 , 0.0661 g H_2O . — 0.1719 g Subst.: 18.8 ccm N (20°, 767.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Ber. C 48.80, H 3.35, N 13.40.
Gef. » 48.87, » 3.58, » 12.69.

Bei der Reduction des Acetyl-nitro-meconins mittelst Zinn und Salzsäure wurden ferner die folgenden Chinaldinderivate erhalten, ohne dass es indess immer gelang, willkürlich das eine oder andere zu gewinnen.

1. Oxy-methoxy-chinaldin-carbonsäure,



Das bei neuer Reduction des Acetyl-nitro-meconins erhaltene Reactionsproduct wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und nach dem Eindampfen im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Kochen des Rückstandes mit Wasser schied sich sogleich eine röthlich-graue Verbindung aus, die bei 212° schmilzt und in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslich ist; in Am-

moniak löst sie sich leicht, fällt aber beim Ansäuern mit Salzsäure oder beim Fortkochen des Ammoniaks wieder aus. Löst man wenig von der Base in Ammoniak und kocht Letzteres fast ganz fort, so giebt die Lösung mit Silbernitrat und Baryumchlorid gallertartige Niederschläge, mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Die Lösung der neuen Base in concentrirter Salzsäure giebt mit Goldchlorid sofort einen hellgelben, amorphen Niederschlag des Golddoppelsalzes (Schmp. 168—170°). Die Base selbst wird durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Analyse der Base:

0.1719 g Sbst.: 0.3865 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.1915 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2419 g Sbst.: 12.6 ccm N (20.5°, 767.7 mm).

C₁₂H₁₁NO₄. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01.
Gef. » 61.31, 61.62, 61.56, » 5.18, 5.07, 5.21, » 6.03.

Analyse des Golddoppelsalzes:

0.1088 g Sbst.: 0.0260 g Au. — 0.1893 g Sbst.: 0.2446 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 0.2503 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

(C₁₂H₁₁NO₄)₂.HCl.AuCl₃ + 1 H₂O.

Ber. Au 23.87, C 35.08, H 3.05.

Gef. » 23.90, » 35.24, 34.86, » 3.96, 3.62.

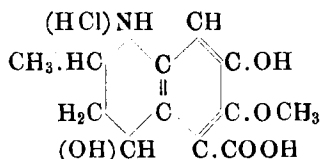
Die analysirte Base ist also eine Oxy-methoxy-chinaldin-carbonsäure von oben angeführter Constitution; die Constitution ihres Golddoppelsalzes ist ganz analog derjenigen des Goldsalzes der Methoxy-dioxy-dihydro-chinaldin-carbonsäure.

Zum Beweise, dass die Oxy-methoxy-chinaldin-carbonsäure thatsächlich nur eine Methoxygruppe enthält, wurde an ihr eine Methoxybestimmung nach Zeisel ausgeführt.

0.2497 g Sbst.: 0.2615 g AgJ.

C₁₂H₁₁NO₄. Ber. CH₃ 6.44. Gef. CH₃ 6.73.

2. Salzsäures Salz der Tetrahydro-methoxy-dioxy-chinaldin-carbonsäure,



Das Filtrat der bei neuer Reduction des Acetonyl-nitro-meconins wieder erhaltenen Methoxy-dioxy-dihydro-chinaldin-carbonsäure wurde auf dem Wasserbade mehrmals mit Wasser eingedampft und der Rückstand schliesslich mit siedendem Alkohol extrahirt. Nach dem Filtriren gab die Lösung, mit Aether versetzt, die Ausscheidung von

schönen, verfilzten, weissen Nadelchen, die bei 213° schmelzen und ein in Wasser leicht lösliches, salzsaures Salz darstellen. Die wässrige Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid keine Phenolreaction.

0.1447 g Sbst.: 0.2602 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1283 g Sbst.: 0.0653 g AgCl. — 0.1675 g Sbst.: 7.03 ccm N (19°, 751.8 mm).

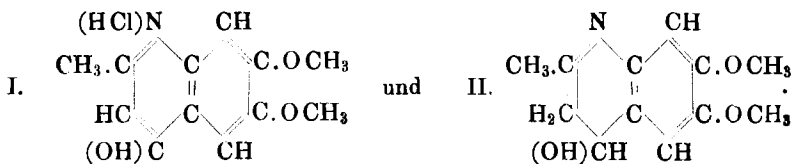
C₁₂H₁₆NO₅Cl. Ber. C 49.83, H 5.54, N 4.84, Cl 12.11.
Gef. » 49.07, » 5.32, » 4.79, » 12.55.

Nach der Analyse ist die Verbindung das salzsaure Salz der Tetrahydro-methoxy-dioxy-chinaldin-carbonsäure; aus ihrer wässrigen Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz in schönen, hellgelben, bei 204° schmelzenden Nadelchen aus.

0.1059 g Sbst.: 0.0227 g Pt.

(C₁₂H₁₆NO₅Cl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 21.19. Gef. Pt 21.44.

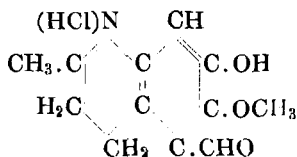
Den folgenden beiden Verbindungen, die als salzsaures Salz des Oxy-methoxy-dihydro-chinaldin-aldehyds, C₁₂H₁₄NO₃Cl (I.), und Oxy-methyl-oxy-methoxy-dihydro-chinaldin, C₁₂H₁₅NO₃ (II.), bezeichnet worden sind, könnte man auch Constitutionsformeln zusprechen, die nicht eine, sondern zwei Methoxygruppen enthalten, nämlich:



Wahrscheinlicher sind indessen die unten angeführten Constitutionsformeln. Denn entsprechend den Befunden bei den vorhergehenden Verbindungen und der so leichten Abspaltung der einen Methylgruppe bei sämtlichen Opiansäurederivaten ist die Gegenwart zweier Methoxygruppen unwahrscheinlich. Verbindung II giebt zudem eine starke, Verbindung I wenigstens eine schwache, bordeauxrothe Färbung mit Eisenchlorid. Eine Methoxybestimmung konnte ich hier leider wegen Mangels an Material nicht ausführen. Andererseits wird die der angenommenen Formulirung zu Grunde liegende Annahme des Vorhandenseins einer Aldehyd- bzw. alkoholischen Gruppe dadurch gestützt, dass Hessert¹⁾ bei der Reduction des Phtalids, von dem das Acetyl-nitro-meconin ja ein Derivat ist, Hydrophthalid, C₆H₄<CH₂—CH(OH)>O und Phtalylpinakon, C₆H₄<CH₂(OH) — CH(OH)>C₆H₄ erhielt, bei denen gleichfalls eine Reduction der Carboxylgruppe zur aldehydischen bzw. alkoholischen stattgefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1445 [1877]; 11, 237 [1878].

I. Salzsaurer Salz des [Oxy-methoxy-dihydro-chinaldin-aldehyds,



Nachdem das bei nochmaliger Reduction des Acetyl-nitro-meconins erhaltene Filtrat der Methoxy-dioxy-dihydro-chinaldin-carbonsäure auf dem Wasserbade mehrmals mit Wasser eingedampft war, wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt, und die abfiltrirte alkoholische Lösung nach dem Erkalten mit Aether versetzt, wobei sich ein weisser, amorpher Niederschlag ausschied. Diese Verbindung schmilzt bei 226° und ist ebenfalls ein in Wasser leicht lösliches, salzsaures Salz; mit Platinchlorid fällt das Platindoppelsalz in schönen, gelben, bei 203° schmelzenden Nadelchen aus.

Analyse des salzsauren Salzes:

0.1935 g Sbst.: 0.4015 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.0942 g AgCl. — 0.1122 g Sbst.: 0.0676 g AgCl. — 0.1526 g Sbst.: 8.07 ccm N (25°, 753.6 mm).

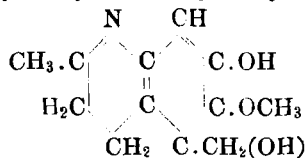
C₁₂H₁₄NO₃Cl. Ber. C 56.47, H 5.49, N 5.49, Cl 13.73.
Gef. » 56.59, » 5.58, » 5.88, » 14.99, 14.88.

Analyse des Platindoppelsalzes.

0.1586 g Sbst.: 0.0351 g Pt. — 0.1073 g Sbst.: 0.0245 g Pt. — 0.2325 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

(C₁₂H₁₄NO₃Cl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 22.89, C 34.16, H 3.32.
Gef. » 22.13, 22.83, » 34.41, » 3.40.

II. Oxymethyl-oxy-methoxy-dihydro-chinaldin,



Das mittels Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Reductiionsproduct des Acetyl-nitro-meconins wurde im Vacuum bis zum Syrup eingedampft und schliesslich auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gebracht. Beim Aufkochen des Rückstandes mit Wasser fiel eine Verbindung aus, die weder mit der Methoxy-dioxy-dihydro-chinaldin-carbonsäure, noch der Oxy-methoxy-chinaldin-carbonsäure identisch war. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol; in concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht, scheidet sich jedoch auf Wasserzusatz

wieder ab. Die weisse Verbindung schmilzt bei 226°; in Ammoniak gelöst, giebt sie nach Fortkochen des Ammoniaküberschusses mit Silbernitrat und Baryumchlorid; gallertartige Fällungen. Zur Reinigung wird die Substanz in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction ausgefällt

0.1635 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 751.7 mm).

C₁₂H₁₅NO₃. Ber. C 65.16, H 6.79, N 6.33.

Gef. » 65.20, » 6.61, » 5.72.

Löst man die Base in wenig concentrirter Salzsäure und fügt Goldchlorid hinzu, so scheidet sich ein zunächst öliges Golddoppelsalz ab, das aber bei gutem Kühlen amorph erstarrt und dann bei 120—125° schmilzt.

0.1053 g Sbst.: 0.0326 g Au. — 0.1041 g Sbst.: 0.0325 g Au.

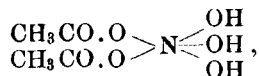
C₁₂H₁₅NO₃.HCl.AuCl₃ + 4H₂O. Ber. Au 31.11. Gef. Au 30.97, 31.22.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

383. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber Acetylchromsäure.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Vor einem Jahre¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich Essigsäure und concentrirte Salpetersäure beim Zusammenmischen zu einer wohldefinierten Verbindung vereinigen, welche ein Additionsproduct von 2 Mol. der Ersteren mit 1 Mol. der Zweiten darstellt. Wir sahen in der Bildung dieses Körpers einen ähnlichen Vorgang wie in der Hydratation der Salpetersäure HNO₃ zu Orthosalpetersäure N(OH)₃, und betrachteten demgemäss die neue Verbindung als Diacetylorthosalpetersäure,



eine Auffassung, die übrigens mit ihrem ganzen, seitdem in manchen Richtungen untersuchten Verhalten vollkommen im Einklang steht.

Da die Salpetersäure in der vorliegenden Umwandlung den Charakter eines Säureanhydrids aufweist, schien es interessant, zu untersuchen, ob andere unorganische Anhydride dieselbe Reaction eingehen und auch mit organischen Säuren zu Additionsproducten zusammen treten können. Der Versuch hat gezeigt, dass dies in der That der Fall ist. Es ist bis jetzt gelungen, aus Phosphorsäureanhydrid,

¹⁾ Diese Berichte 35, 2526 [1902].