

sium nicht in Reaktion bringen, auch nicht bei Verwendung von katalytisch wirkenden Zusätzen, wie Spuren von Jod oder Alkohol. Auch mit angeätztem Magnesium ließ sich keine Einwirkung erzielen.

Die Versuche werden von dem einen von uns fortgesetzt.

**514. F. Ach, L. Knorr, H. Lingenbrink und H. Hörlein:
Über die Nitro-kodeinsäure, ein Oxydationsprodukt des Nitro-
kodeins und Nitro-pseudokodeins.**

[Mitgeteilt von L. Knorr.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Bei vorsichtiger Oxydation des Nitro-kodeins¹⁾ mit Salpetersäure entsteht, wie früher bereits erwähnt worden ist²⁾, eine gut krystallisierende Säure $C_{16}H_{15}N_2O_6$, welche wir vorläufig als Nitro-kodeinsäure bezeichnen wollen. Diese Säure läßt sich in gleicher Weise, aber in etwas geringerer Ausbeute auch aus dem Pseudokodein, nicht aber aus dem Oxykodein²⁾, gewinnen.

Die Nitrokodeinsäure enthält zwei Kohlenstoffatome weniger als das Nitrokodein ($C_{18}H_{20}N_2O_5$). Es ist also bei ihrer Bildung eine teilweise Verbrennung des reduzierten Komplexes im Nitrokodein eingetreten. Der Sauerstoffgehalt der Säure deutet darauf hin, daß bei dieser Verbrennung 2 Carboxylgruppen gebildet worden sind. Der Stickstoff des Kodeins ist in der Nitrokodeinsäure noch vorhanden. Daraus erklärt sich, daß die Säure den amphoteren Charakter einer Aminosäure zeigt, indem sie sowohl mit Basen wie mit Mineralsäuren Salze zu bilden vermag.

Die Salze der Nitrokodeinsäure mit Mineralsäuren dissoziieren schon in Berührung mit Wasser vollständig, während die noch sauer reagierenden Salze der Ester so beständig sind, daß sie aus Wasser umkrystallisiert werden können.

In ihren Metallsalzen erweist sich die Nitrokodeinsäure als zwei-basisch. Bei der Veresterung der Säure mit Alkoholen und Salzsäure tritt dagegen nur ein Alkoholrest ein unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser, vielleicht unter Lactonbildung.

Nitro-kodein.

Zur Darstellung des Nitrokodeins in größerem Maßstabe eignet sich folgendes Verfahren:

¹⁾ Anderson, Ann. d. Chem. **77**, 362 [1851].

²⁾ Ach und Knorr, diese Berichte **36**, 3068 [1903].

Zur Lösung von 100 g Kodein in 300 ccm Eisessig werden unter guter Kühlung 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) langsam zuge-
tropft. Die Reaktionsmasse wird mit 2 l Wasser verdünnt und
unter guter Kühlung mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Das
Nitrokodein fällt als gelbes Krystallmehl aus, wird mit Wasser aus-
gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 221—222°.

0.2066 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.1114 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 10.8 ccm
N (18°, 760 mm).

C₁₅H₂₀N₂O₅. Ber. C 62.79, H 5.81, N 8.13.
Gef. » 63.00, » 5.99, » 8.27.

Nitro-pseudokodein

wurde in ähnlicher Weise dargestellt. Aus absolutem Alkohol kry-
stallisiert die Substanz in Blättchen, die bei ca. 235° schmelzen.

0.1416 g Sbst.: 0.3257 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.3149 g Sbst.: 22.2 ccm
N (17°, 742 mm).

C₁₈H₂₀N₂O₅. Ber. C 62.79, H 5.81, N 8.13.
Gef. » 62.73, » 5.71, » 8.02.

Nitro-oxykodein,

nach der gleichen Methode erhalten, krystallisiert aus Methylalkohol in
derben, glänzenden Prismen, die 1 Molekül Krystallmethylalkohol ent-
halten und bei ca. 232° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.9524 g Sbst.; 0.0782 g Verlust bei 100°.

C₁₈H₂₀N₂O₆ + CH₃.OH. Ber. CH₃.OH 8.16. Gef. CH₃.OH 8.21.

0.1987 g getr. Sbst.: 0.4344 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1684 g getr. Sbst.:
10.9 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₈H₂₀N₂O₆. Ber. C 60.00, H 5.55, N 7.77.
Gef. » 59.63, » 5.84, » 7.54.

Nitro-kodeinsäure.

Die Verbindung kann in gleicher Weise aus Nitrokodein und
Nitropseudokodein erhalten werden. 15 g Nitrooxykodein ergaben bei
gleicher Behandlung keine nachweisbare Menge der Säure.

Die im Nachstehenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf
die Darstellung der Säure aus Nitrokodein. Bei Verwendung von
Nitropseudokodein ist die Ausbeute geringer.

Da die Einwirkung der Salpetersäure auf Nitrokodein eine sehr
heftige ist, arbeitet man zweckmäßig in kleinen Portionen.

Je 15 g Nitrokodein werden in 150 ccm Salpetersäure (1.30) unter häu-
figem Umschütteln gelöst. Nach kurzer Zeit steigt unter lebhafter Gasent-
wicklung die Temperatur bis auf 42°, um dann langsam wieder zu fallen.
Nachdem diese erste stürmische Einwirkung abgelaufen ist, gießt man die

kleinen Portionen in einen größeren Kolben zusammen, läßt die Reaktionsmasse 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt sie dann noch 10 Stdn. auf 60°.

Man versetzt die Flüssigkeit dann mit dem dreifachen Volumen Wasser, wobei ein lellgelber, flockiger Niederschlag ausfällt, läßt unter Kühlung in Eiswasser vollständige Klärung eintreten und nuschet dann den Niederschlag ab.

Dieser Niederschlag, der in wechselnden Mengen auftritt, stellt ein Nebenprodukt der Nitrokodeinsäure dar und konnte bis jetzt nicht in diese übergeführt werden. Er zeigt keinen basischen Charakter und löst sich leicht in Alkalien und in organischen Lösungsmitteln. Der Stickstoffgehalt wurde zu 11.3—11.7% bestimmt. Beim Erhitzen der Substanz mit 20-proz. Salzsäure entwickeln sich daraus Oxyde des Stickstoffs.

Die von diesem Nebenprodukt getrennte saure Flüssigkeit wird mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis ein Farbumschlag nach Rot eintritt und die saure Reaktion auf Kongo zum Verschwinden kommt. Hierauf wird zum Sieden erhitzt und so lange konzentrierte Bleiacetatlösung zugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute ca. 25 g aus 15 g Nitrokodein. Das trockne Bleisalz zeigt einen Bleigehalt von 36—37%. Je 20 g des Bleisalzes werden mit 140 cem *n*-Schwefelsäure so lange gekocht, bis der Niederschlag rein weiß geworden ist. Nach kurzem Absitzen wird das Bleisulfat heiß abgenußt und mit heißem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen eine harzige Masse ab, die nach dem Erkalten spröde wird und etwa das Aussehen von Kollophonium hat.

Kocht man dieses Harz mit 20 cem 20-proz. Salzsäure, so bläht es sich zuerst auf, dann tritt starkes Aufschäumen, später Lösung ein, und zuletzt krystallisiert bei weiterem Kochen das Chlorhydrat der Nitrokodeinsäure in gelblichen Nadeln. Bei dieser Behandlung mit Salzsäure entwickelt das Harz etwa 5% seines Gewichts an Stickoxyd und 1.5% an Kohlensäure.

Die von dem Harz abgegossene braune Lösung wurde zum Kochen erhitzt, die überschüssige Schwefelsäure genau mit Bariumhydroxyd ausgefällt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Beim Kochen des Rückstandes mit 20-proz. Salzsäure erhält man eine weitere Menge des Chlorhydrats. Die Ausbeute beträgt insgesamt 4.5 g aus 20 g Bleisalz.

Das Chlorhydrat der Nitrokodeinsäure kommt, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, in prächtigen Nadeln. Da diese aber sowohl in Berührung mit Wasser, wie auch beim Trocknen Salzsäure verlieren, so mußte auf ihre Analyse verzichtet werden.

Zur Darstellung der Nitrokodeinsäure schüttelt man zweckmäßig das Chlorhydrat mit der 10-fachen Menge Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine. Das Salz verliert dabei seine Krystallstruktur und verwandelt sich in ein schweres, sandiges, halogenfreies Pulver. Aus 41.85 g Hydrochlorid wurden auf diese Weise 33.5 g (statt 38.2 g) Nitrokodeinsäure gewonnen.

Zur Reinigung wurde die Säure in heißem Wasser suspendiert, mit der erforderlichen Menge Ammoniak gelöst und mit Essigsäure wieder heiß

ausgefällt. Aus der siedenden Lösung krystallisiert die Säure in feinen Nadelchen heraus.

Auch durch die Überführung in das weiter unten beschriebene, schwer lösliche Bariumsalz und Zerlegung dieses Salzes mit Essigsäure kann die Nitrokodeinsäure gereinigt werden.

0.2516 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.2680 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.1158 g H₂O. — 0.3330 g Sbst.: 0.6162 g CO₂, 0.1407 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 12.5 ccm N (14°, 768 mm). — 0.2760 g Sbst.: 17.4 ccm N (14°, 768 mm). — 0.2269 g Sbst.: 0.1400 g AgJ (Zeisel).

C₁₆H₁₈N₂O₉.

Ber. C 50.26, H 4.71, N 7.33, OCH₃ 8.11.

Gef. » 50.62, 50.60, 50.47, » 4.77, 4.80, 4.70, » 7.40, 7.49, » 8.15.

Die Analysen der Nitrokodeinsäure und ihrer Derivate waren dadurch erschwert, daß bei der Verbrennung häufig Verpuffungen auftraten, zu deren Vermeidung die Substanzen mit Kupferoxyd gut gemischt werden mußten.

Die Nitrokodeinsäure verliert bei 100° nicht an Gewicht. Sie ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Alkohol. In Wasser löst sie sich ebenfalls sehr wenig und kommt beim Abkühlen nicht mehr heraus. Mit 100 Teilen Eisessig gekocht, geht die Säure für einen Moment in Lösung, dann erfolgt die Abscheidung einer in Nadeln krystallisierenden Substanz (Acetyl-derivat?) aus der kochenden Lösung. Wir haben die Beziehung dieser Substanz zur Nitrokodeinsäure noch nicht festgestellt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Nitrokodeinsäure, ohne zu schmelzen, unter allmählicher Verkohlung. Auch die von uns dargestellten Derivate der Säure zeigen, abgesehen von einer Ausnahme, keine Schmelzpunkte, sondern verkohlen mehr oder weniger schnell bei Temperaturen gegen 300°.

Salze der Nitro-kodeinsäure.

In Alkalien löst sich die Nitrokodeinsäure mit orange-gelber Farbe, die sich beim Aufkochen nach Rot hin vertieft. Das Kaliumsalz kann aus der Lösung der Nitrokodeinsäure in verdünnter Kalilauge durch konzentrierte Pottaschelösung in goldgelben, glänzenden, dünnen Blättchen ausgefällt werden. Analysiert wurde das Bariumsalz, das auf Zusatz von Chlorbarium zur Lösung der Nitrokodeinsäure in verdünntem Ammoniak in feinen Nadeln ausfällt und aus 300 Teilen Wasser umkrystallisiert werden kann.

Die vakuumtrockne Substanz erleidet bei 100—110° keinen Gewichtsverlust. Gleichwohl enthält das Salz 2 Moleküle Krystallwasser, die langsam bei 125°, leicht bei 145—150° abgegeben werden. Beim Trocknen erleidet das Salz geringfügige Zersetzung, erkenntlich durch leichte Braunfärbung. Doch läßt sich das Gewicht konstant bringen. Das getrocknete Bariumsalz ist hygroskopisch.

0.6324 g Sbst.: 0.0470 g Verlust und 0.2658 g BaSO₄. — 1.0862 g Sbst.: 0.0796 g Verlust.

C₁₆H₁₆BaN₂O₉ + 2H₂O. Ber. 2H₂O 6.51, Ba 24.83.
Gef. » 7.43, 7.33, » 24.74.

Amino-kodeinsäure.

Die Verbindung konnte aus der Nitrokodeinsäure durch Reduktion mit granuliertem Zinn und konzentrierter Salzsäure erhalten werden. Nachdem aus der stark verdünnten Lösung das Zinn in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff entfernt worden war, wurde das Filtrat vom Schwefelzinn im Vakuum zur Trockne gebracht.

Aus der Lösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, welche vermutlich ein saures Salz mit 2 Äquivalenten Salzsäure enthält, fiel auf Zusatz von heißem Wasser das Monochlorhydrat der Base in Blättchen aus.

0.2624 g Sbst.: 0.4698 g CO₂, 0.1342 g H₂O — 0.3097 g Sbst.: 0.5610 g CO₂, 0.1525 g H₂O. — 0.3208 g Sbst.: 18.8 ccm N (12°, 761 mm). — 0.2788 g Sbst.: 0.1020 g AgCl.

C₁₆H₂₀N₂O₇.HCl. Ber. C 49.42, H 5.41, N 7.21, Cl 9.14.
Gef. » 49.54, 49.40, » 5.37, 5.47, » 7.04, » 9.05.

Nor-nitrokodeinsäure.

5 g Nitrokodeinsäure-chlorhydrat wurden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure einige Stunden auf 140—150° erhitzt, der Rohrinhalt im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und mit Essigsäure wieder angesäuert. Es krystallisiert allmählich eine Verbindung in Nadeln aus, die wir als Nor-nitrokodeinsäure bezeichnen wollen, da sie nach dem Ergebnis der Analyse durch Verseifung der Methoxylgruppe aus der Nitrokodeinsäure hervorgegangen ist.

0.2970 g Sbst.: 0.5316 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.2886 g Sbst.: 0.5184 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 11.2 ccm N (12°, 739 mm). — 0.2580 g Sbst.: 17.4 ccm N (13°, 747 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₉. Ber. C 48.91, H 4.34, N 7.60.
Gef. » 48.82, 48.99, » 4.52, 4.64, » 7.82, 7.90.

Nor-aminokodeinsäure.

Beim Kochen der Nitrokodeinsäure mit Jodwasserstoffsäure ließen sich die bei den beiden soeben beschriebenen Versuchen erreichten Effekte vereinigen.

5 g Nitrokodeinsäure wurden mit 100 ccm konstant siedender Jodwasserstoffsäure bei Rückfluß gekocht. Es schieden sich schon während des Siedens bald Krystalle aus. Nach mehrstündigem Kochen

wurde abgekühlt, das in Krystallen abgeschiedene Noraminokodeinsäure-jodhydrat abgesaugt, in heißem Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen schwefliger Säure vollkommen entfärbt und heiß mit Essigsäure versetzt. Die zunächst amorph abgeschiedene Substanz wurde bald krystallinisch. Ausbeute 4 g.

Die so gewonnene, fast farblose Verbindung, die wohl eine Aminogruppe und zwei Phenolhydroxyle an einem Benzolkern enthält, ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich und dürfte ein für weitere Oxydation der Nitrokodeinsäure geeignetes Material sein.

0.3330 g Sbst.: 0.6426 g CO₂, 0.1607 g H₂O. — 0.4047 g Sbst.: 0.7831 g CO₂, 0.1960 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₂O₇. Ber. C 53.25, H 5.35.
Gef. » 52.63, 52.77, » 5.39, 5.38.

Veresterung der Nitro-kodeinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure.

10 g Nitrokodeinsäure wurden durch 6-stündiges Kochen mit 1 l 2-proz., absolut-methylalkoholischer Salzsäure verestert. Nach dem Abkühlen schieden sich 7 g des Chlorhydrats vom Nitrokodeinsäuremethylester in flachen Nadeln ab. Der Rest ließ sich durch Einengen der Mutterlauge gewinnen. Analysiert wurde ein nochmals aus Wasser umkrystallisiertes Präparat, dessen Gewicht bei 100° konstant blieb.

0.2763 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.2924 g Sbst.: 0.5314 g CO₂, 0.1234 g H₂O. — 0.2238 g Sbst.: 13.0 ccm N (12°, 763 mm). — 0.2255 g Sbst.: 13.2 ccm N (14°, 757 mm). — 0.3207 g Sbst.: 0.1114 g AgCl. — 0.2148 g Sbst.: 0.0730 g AgCl. — 0.3685 g Sbst.: 0.4060 g AgJ (Zeisel). — 0.3270 g Sbst.: 0.3495 g AgJ (Zeisel).

C₁₇H₂₀N₂O₈·HCl.
Ber. C 47.16, H 4.85, N 6.47, Cl 8.20, 2OCH₃ 14.4.

C₁₇H₁₈N₂O₈·HCl.
Ber. C 49.20, H 4.61, N 6.75, Cl 8.56, 2OCH₃ 14.9.
Gef. » 49.12, 49.56, » 4.72, 4.69, » 7.00, 6.92, » 8.59, 8.41, » 14.5, 14.1.

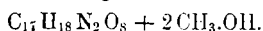
Die Analysen zeigen mit Sicherheit, daß die Veresterung der Nitrokodeinsäure unter gleichzeitiger Wasserabspaltung verläuft.

Auch die Analyse des freien Esters bestätigte die auffällige Tatsache, daß die Veresterung der Nitrokodeinsäure von der Abspaltung eines Moleküls Wasser begleitet ist.

Zur Darstellung des freien Esters wurden 4.145 g des fein zerriebenen Chlorhydrats mit 10 ccm normalem Ammoniak übergossen. Die anfangs gelbrot gefärbte Lösung hellte sich nach vollendeter Zerlegung des Salzes auf, und es resultierte eine klare Flüssigkeit, die neben Chlorammonium den freien Ester in übersättigter Lösung enthielt.

Auf Zusatz von Methylalkohol bis zur Trübung krystallisierten 4 g des Methylesters aus. Zur Analyse wurde der Ester nochmals in ähnlicher Weise aus verdünntem Methylalkohol umgelöst und in flachen, lichtempfindlichen Blättchen erhalten. Die so gewonnene, lufttrockne Substanz enthält 2 Moleküle Krystallmethylalkohol.

0.3486 g Sbst.: 0.6621 g CO₂, 0.1814 g H₂O. — 0.3294 g Sbst.: 0.6261 g CO₂, 0.1731 g H₂O. — 0.2546 g Sbst.: 14.0 ccm N (12°, 755 mm). — 0.9404 g Sbst.: 0.1375 g Verlust bei 110°.



Ber. C 51.60, H 5.88, N 6.34, 2CH₃.OH 14.48.

Gef. » 51.80, 51.84, » 5.78, 5.84, » 6.54, » 14.62.

Die bei 110° getrocknete Substanz zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0.2846 g getr. Sbst.: 0.5589 g CO₂, 0.1465 g H₂O. — 0.2041 g Sbst.: 11.7 ccm N (11°, 752 mm).

C₁₇H₁₈N₂O₈. Ber. C 53.77, H 5.66, N 6.60.

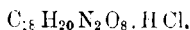
Gef. » 53.56, » 5.72, » 6.84.

Der Nitrokodeinsäure-methylester zeigt sehr merkwürdige Löslichkeitsverhältnisse, welche es wahrscheinlich machen, daß er als ein Betain aufzufassen ist. Er löst sich leicht in Wasser, dagegen sehr schwer in Alkoholen, nicht in Äther. Aus wäßriger Lösung wird er durch Zusatz von Alkoholen ausgefällt. Die wäßrige Lösung erwies sich bei einer Konzentration von ca. 2 % als optisch inaktiv.

Veresterung der Nitro-kodeinsäure mit Äthylalkohol und Salzsäure.

Die Darstellung geschah in gleicher Weise, wie die des Methylesters unter Verwendung von 10 g Nitrokodeinsäure und 1 l 2-proz. alkoholischer Salzsäure. Schon beim Kochen fand reichliche Abscheidung feiner Nadeln statt, und nach dem Erkalten konnten nahezu 11 g direkt abfiltriert werden. Zur Analyse diente ein nochmals aus Wasser umgelöstes Präparat.

0.2640 g Sbst.: 0.4850 g CO₂, 0.1212 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 0.4566 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.2360 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 751 mm). — 0.2106 g Sbst.: 11.9 ccm N (14°, 751 mm). — 0.3500 g Sbst.: 0.1180 g AgCl. — 0.2640 g Sbst.: 0.0902 g AgCl.



Ber. C 50.40, H 4.90, N 6.54, Cl 8.30.

Gef. » 50.10, 50.62, » 5.10, 5.02, » 6.62, 6.65, » 8.34, 8.46.

Das Ergebnis der Analyse zeigt, daß der Äthylester ebenfalls unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser gebildet wird.

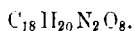
Veresterung der Nitro-kodeinsäure mit Diazomethan.

Fein zerriebenes Chlorhydrat der Nitrokodeinsäure wurde in absolutem Äther suspendiert und mit überschüssiger ätherischer Diazo-

methanolösung versetzt. Unter Stickstoffentwicklung ging die Säure größtenteils in Lösung. Nachdem von dem ungelöst gebliebenen Rest abfiltriert worden war, wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert. Es resultierten schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 180°.

Die Analyse ergab, daß die Substanz drei nach Zeisel bestimmbare Methylene enthält. Es sind zwei solcher Methylgruppen eingeführt worden. Außerdem gibt sich auch hier der Austritt eines Moleküls Wasser bei der Methylierung aus dem Prozentgehalt der Substanz an Kohlenstoff zu erkennen.

0.2347 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.1139 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.2860 g Sbst.: 0.5854 g CO₂, 0.1364 g H₂O. — 0.2520 g Sbst.: 0.4470 g AgJ (Zeisel). — 0.2715 g Sbst.: 0.4800 g AgJ (Zeisel). — 0.4693 g Sbst. in 16.8 g Benzol: 0.183° Erhöhung.



Ber. C 55.10, H 5.10, 3OCH₃ 23.75, Mol. 392.

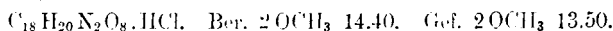


Ber. C 56.13, H 5.46, 3OCH₃ 22.90, Mol. 406.
Gef. » 55.66, 55.86, 55.83, » 5.39, 5.43, 5.30, » 23.40, 23.32, » 398.

Es muß nach dem Ergebnis der Analyse unbestimmt bleiben, ob außer den beiden nach Zeisel bestimmbaren Methylgruppen noch ein drittes, nach dieser Methode nicht bestimmbares Methyl in das Molekül, vielleicht an den Stickstoff eingetreten ist.

Beim Kochen des Esters mit 10 Teilen 20-proz. Salzsäure erfolgt nach einigen Minuten die Abscheidung des Chlorhydrats einer Carbonsäure, die nunmehr nur noch zwei an Sauerstoff gebundene Methylgruppen enthält.

0.1785 g Sbst.: 0.1825 g AgJ (Zeisel).



Die Säure läßt sich mit Diazomethan rückwärts wieder in den Ester vom Schmp. 180° überführen.

Die Untersuchung der Nitrokodeinsäure wird fortgesetzt.