

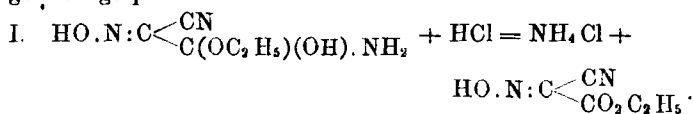
γ -Oxy-chinolin (Kynuren).

0.5 g Kynurensäure wurden in einem Reagensglas bei ca. 300° (Metallbad) geschmolzen. Nachdem das lebhaftes Aufschäumen vorüber und die Masse in ruhigen Schmelzfluß geraten war, wurde unterbrochen. Die erkaltete Schmelze wurde fein gepulvert, in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt. Das Filtrat von der Tierkohle wurde auf dem Wasserbade konzentriert. Das beim Abkühlen der Flüssigkeit auskristallisierte salzsaure Kynuren wurde — nach dem Absaugen — in wenig Wasser gelöst und mit festem kohlenurem Kalium im Überschuß versetzt. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit kristallisierte das Kynuren aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmolz es bei 201°. Die Mischprobe mit einem Kynuren, das nach Camps¹⁾ aus Formyl-*o*-amino-acetophenon dargestellt worden war, zeigte keine Schmelzpunkt-Depression. Die wäßrige Lösung des Kynurens gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung (Reaktion auf Kynuren!). Es unterliegt also keinem Zweifel, daß Kynuren vorlag.

155. Otto Diels und Erich Borgwardt: Über den Verlauf der Reaktion zwischen Malonitril und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 1. April 1921.)

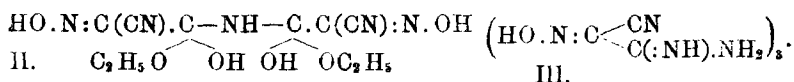
Während Isonitroso-malonsäure und Isonitroso-cyan-essigester schon lange bekannt sind, scheint das analoge Derivat des Malonitrils, HO.N:C(CN)₂, in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein, obwohl es als möglicherweise geeignetes Ausgangsmaterial interessanter Synthesen Beachtung verdient. Dies scheint uns daran zu liegen, daß sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Malonitril unerwartete und ziemlich komplizierte Reaktionen abspielen. In Folgendem sei in Kürze über sie berichtet: Bei der Behandlung von Malonitril mit Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat bildet sich in überwiegender Menge die gut kristallisierte Verbindung (I), die sich zwar durch Aufnehmen in verd. Alkali und Ansäuern unzersetzt umlösen läßt, aber im übrigen unbeständig ist und von Salzsäure glatt in Ammoniak und Isonitroso-cyan-essigester gespalten wird:



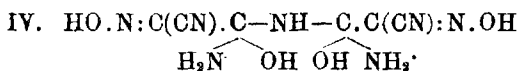
¹⁾ Ar. 239, 605.

Beim Versuch, sie durch Umkrystallisation aus siedendem Alkohol zu reinigen, zerfällt sie in zwei Spaltungsprodukte, die sich erheblich von einander unterscheiden. — Das eine, das sich durch Abspaltung von Ammoniak und Verkuppelung zweier Reste bildet und wohl der Formel II. entspricht, wird von Ammoniak in das Ammoniumsalz des Isonitroso-cyan-essigesters, von Salzsäure in diesen selbst übergeführt. Das andere ist komplizierter gebaut und dürfte sich aus 3 Resten des ursprünglichen Körpers I. zusammensetzen, wobei das bei der Bildung der Verbindung II. freiwerdende Ammoniak verbraucht wird.

Diese Substanz — über deren Strukturformel erst weiter unten eine Andeutung gemacht werden soll — sei vorläufig durch den Ausdruck III. charakterisiert:



Sie entsteht — und dies ist für ihren Bildungsmechanismus von Bedeutung — auch aus der Verbindung I. durch Behandlung mit Ammoniak, wobei noch ein anderes, kompliziert gebautes Derivat gefaßt werden konnte, das vielleicht die Brücke von II. zu III. bildet. Ihm ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur (IV.) beizulegen:



Es wird, wie die Formel verlangt, von Salzsäure in Ammoniak und Isonitroso-cyan-acetamid, $\text{HO.N:C}(\text{CN}).\text{CO.NH}_2$, verwandelt.

Zur näheren Charakteristik der Verbindung III. wurde ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien, sowie bei der Acetylierung und Methylierung studiert. Mit verd. Schwefelsäure erhält man ein gut krystallisiertes Sulfat, aus dem mit Alkali die Ausgangssubstanz unverändert zurückgewonnen wird. Bei der Behandlung mit konz. Salzsäure wird dagegen die Verbindung — deren Formel unter der Voraussetzung der Richtigkeit des Ausdrucks III. der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ entspricht — unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak in ein Hydrochlorid $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_{11}$, 3 HCl übergeführt, aus dem sich mit Alkali die zugehörige Base $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_{11}$ leicht gewinnen läßt. Sie zeigt in ihrem äußeren Habitus, in der geringen Löslichkeit und manchen anderen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit Verbindung III.

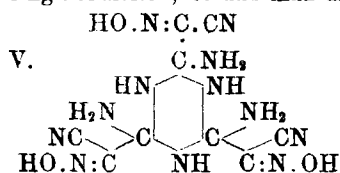
Von Essigsäure-anhydrid wird die letztere total verändert und in einen Körper von der Zusammensetzung und Molekulargröße

des Diacetyl-isonitroso-cyan-acetamids verwandelt, das durch vorsichtige Verseifung in eine Monoacetylverbindung übergeht.

Bei der Methylierung in alkalischer Lösung erhält man den Methyläther des Isonitroso-cyan-acetamids, $\text{CH}_3\text{O.N:C(CN).CO.NH}_2$, dessen Identität durch Vergleich mit einem aus dieser Verbindung hergestellten Präparate einwandfrei festgestellt wurde.

Starke alkalische Laugen wirken in der Wärme tiefgreifend auf die Verbindung III. ein. Unter den Reaktionsprodukten ließ sich eine Substanz fassen, die zweifellos identisch ist mit dem bereits von Tilden und Forster¹⁾ sowie von M. A. Whiteley²⁾ näher beschriebenen Isonitroso-malonamid, $\text{HO.N:C(CO.NH}_2)_2$.

Es liegt am nächsten, die Verbindung III. von einem Isocyanur- ring abzuleiten, so daß man unter dieser Voraussetzung die Formel V.,



die mit den mitgeteilten Tatsachen in guter Übereinstimmung steht, als ihren wahrscheinlichsten Ausdruck ansehen dürfte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf Malonitril: Entstehung der Verbindung I.

10 g Malonitril werden mit 20 g frisch destilliertem Amylnitrit und 30 ccm absol. Alkohol gelinde erwärmt, bis eben klare Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird dann auf 0° abgekühlt und mit einer gleichfalls gut gekühlten Lösung von 9.2 g Natrium in der zwölf-fachen Menge absol. Alkohol versetzt. Die Lösung färbt sich gelbrot, und wenn man durch weitere Kühlung dafür sorgt, daß sich die Temperatur nicht wesentlich erhöht, so beginnt sie alsbald, sich zu trüben und eine reichliche Menge eines schwach gelb gefärbten Produktes abzuscheiden. Dieses wird nach 1½ Stdn. abgesaugt und auf Ton abgepreßt; seine Menge beträgt 21–22 g. Wird es vorsichtig unter Eiskühlung in 90 ccm 50-proz. Essigsäure eingetragen, so wird es sofort in einen tief gelben Körper verwandelt, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Zur Reinigung wurde dieses Produkt nochmals in eiskalter verd. Natronlauge gelöst und die Lösung tropfenweise bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt. Beim Anreiben mit dem Glasstabe beginnt dann sofort die Abscheidung langer, gelber Krystallprismen, die abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse an der Luft getrocknet wurden.

¹⁾ Soc. 67, 489 [1895].

²⁾ Soc. 77, 1040 [1900].

0.1301 g Sbst.: 0.1799 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 25.7 ccm N (14°, 751.7 mm).

C₇H₉O₃N₃. Ber. C 37.74, H 5.66, N 26.41.

[Gef. » 37.71, » 5.65, » 26.11.

Wird die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, so färbt sie sich allmählich orangerot. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich bei 90° ziegelrot und zersetzt sich bei etwa 110° unter Aufquellen zu einer grauen Masse.

Spaltung der Verbindung I. durch kochenden Alkohol in die Verbindungen (C₇H₄ON₄)₃ (III.) und C₁₀H₁₅O₆N₆ (II.).

Wird die Verbindung I. mit 95-proz. Alkohol aufgeköcht, so geht sie zunächst in Lösung, aber bereits nach wenigen Augenblicken trübt sie sich wieder und es beginnt die Abscheidung eines kanariengelben, körnigen Krystallpulvers, gleichzeitig schlägt die ursprünglich tief rote Farbe der alkoholischen Lösung in olivgrün um. Zur Reinigung wird das Rohprodukt nach dem Abfiltrieren aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, aus dem es in winzigen, aber äußerst charakteristischen, gelben Krystallen herauskommt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° im Vakuum getrocknet:

0.1342 g Sbst.: 0.1564 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 0.1596 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 41.9 ccm N (12°, 740.6 mm). — 0.1353 g Sbst.: 56.7 ccm N (13°, 752.2 mm).

C₉H₁₂O₃N₁₂. Ber. C 32.14, H 3.57, N 50.00.

Gef. » 31.79, 31.80, » 3.63, 3.47, » 49.71, 49.51.

Die Verbindung besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Bei 240° färbt sie sich braun, und bei etwa 321° zersetzt sie sich unter Ausstoßung brauner Dämpfe. In Natronlauge löst sie sich unterenspaltung von Ammoniak.

Wird die alkoholische Mutterlauge von den gelben, körnigen Krystallen eingedunstet, so hinterbleibt eine reichliche Menge gelblich gefärbter Krystalle, die zur Reinigung noch einige Male aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie bilden dann schöne, kaum gefärbte Prismen, die zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

0.1207 g Sbst.: 0.1731 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 0.1787 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 25.9 ccm N (13°, 742.2 mm). — 0.1259 g Sbst.: 25.1 ccm N (13°, 743.3 mm).

C₁₀H₁₅O₆N₆. Ber. C 39.87, H 4.98, N 23.26.

Gef. » 39.11, 38.90, » 4.86, 4.89, » 23.28, 23.27.

Die Verbindung sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 152° und schmilzt unter Zersetzung bei 153.5°.

Werden 2 g davon mit 2 ccm starkem wäßrigem Ammoniak übergossen, so färbt sich die Reaktionsmasse tief orange und geht beim gelinden Erwärmen in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich daraus 1.3 g große, hellgelbe, tafelförmige Krystalle ab, die bei 145° schmelzen und durch Identitätsprüfung als Ammoniumsalz des Isonitroso-cyan-essigesters charakterisiert wurden.

Beim Verreiben von 2 g der Verbindung II. mit 2 ccm rauchender Salzsäure tritt Erwärmung auf, und die Krystallmasse wird körnig. Wird hierauf das Reaktionsgemisch nach Zusatz von 2 ccm Wasser erwärmt, so scheiden sich beim Abkühlen 1.7 g schöner, weißer Krystalle ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 129° schmelzen und durch direkten Vergleich mit Isonitroso-cyan-essigester identifiziert wurden.

Spaltung der Verbindung I. mit Salzsäure in Ammoniak und Isonitroso-cyan-essigester.

Werden 2 g der Verbindung I. mit 2 ccm Salzsäure (D. 1.19) verrieben, so verwandelt sich das gelbe Produkt unter Erwärmung in eine rötlichweiße Masse, die man nach Zugabe von 2 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich dann ein zunächst öliges Produkt ab, das beim Anreiben sofort erstarrt. Die Ausbeute beträgt nach dem Abfiltrieren und Trocknen 1.3 g. Die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte Substanz bildet schöne weiße Prismen, die bei 129° schmelzen und mit einem nach P. Th. Müller¹⁾ hergestellten Vergleichspräparat keine Depression zeigten. Die Analyse lieferte den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Formel.

0.1329 g Sbst.: 0.2078 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 0.2071 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 21.7 ccm N (15°, 756 mm).

C₅H₆O₃N₃. Ber. C 42.26, H 4.23, N 19.72.

Gef. » 42.64, 42.03, » 4.26, 4.25, » 19.61.

Überführung der Verbindung I. in die Verbindungen (C₃H₄ON₄)₃ (III.) und C₆H₉O₄N₇ (IV.) durch Behandlung mit Ammoniak.

Werden 9 g der Verbindung I. mit 27 ccm 25-proz. Ammoniak übergossen, so tritt unter Temperaturerniedrigung Lösung ein. Von einer geringen Trübung wird abfiltriert und die klare Flüssigkeit 5—10 Min. gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei beobachtet man alsbald die Abscheidung eines gelben Krystallpulvers, das nach beendigter Abscheidung abfiltriert wird und dessen Menge 5 g beträgt.

¹⁾ A. ch. [7] 1, 504.

Zur Analyse wurde die Substanz aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

0.1243 g Sbst.: 0.1450 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 42.3 ccm N (16°, 758.6 mm).

(C₂H₄ON₄)₃. Ber. C 32.14, H 3.57, N 50.00.

Gef. » 31.82, » 3.74, » 49.48.

Die Analyse und die sonstigen Eigenschaften des Körpers beweisen die Identität mit Verbindung III.

Aus der ammoniakalischen Mutterlauge krystallisieren beim Eindunsten 0.9 g schwach gelbgefärbte Krystalle, die zur Reinigung einmal aus heißem Wasser und dann aus siedendem verd. Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

0.1181 g Sbst.: 0.1275 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1201 g Sbst.: 41.8 ccm N (18°, 751.4 mm).

C₆H₉O₄N₇. Ber. C 29.63, H 3.74, N 40.33.

Gef. » 29.44, 29.91, » 3.85, 4.04, » 40.37.

Die Verbindung schmilzt bei 198° unter Zersetzung. Wird sie mit konz. Salzsäure (D. 1.19) erwärmt, so erhält man alsbald eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen große, derbe, fast farblose Krystalle abscheiden. Die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1300 g Sbst.: 0.1528 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 37.3 ccm N (17°, 751.7 mm).

C₂H₃O₂N₃. Ber. C 31.86, H 2.66, N 37.17.

Gef. » 32.06, » 2.88, » 36.65.

Der Schmelzpunkt, der bei 183° (unter Zersetzung) gefunden wurde, sowie das Ergebnis der Analyse deuten auf Isonitrosocyan-acetamid hin, und ein Vergleich mit einem nach Nef¹⁾ hergestellten Präparat bestätigte diese Vermutung.

Untersuchung der Verbindung III.

1. Bildung eines Sulfates: Beim Erhitzen von 2 g Verbindung III. mit 5 ccm verd. Schwefelsäure (D. 1.16) entsteht eine gelbe Lösung, die jedoch beim Abkühlen fast farblos wird und aus der sich dann ein farbloses Produkt in schneeweißen, verfilzten Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt 2.45 g.

¹⁾ A. 280, 332 [1894].

Zur Analyse wurde das Salz nochmals aus heißer verd. Schwefelsäure umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1373 g Sbst.: 0.1072 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 0.0972 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 36.8 ccm N (20°, 748.6 mm). — 0.1289 g Sbst.: 0.0946 g BaSO₄.

(C₃H₄ON₄)₃; 1½H₂SO₄ + 1½H₂O.

Ber. C 21.18, H 3.58, N 32.94, S 9.41.

Gef. » 21.29, 21.21, » 3.39, 3.52, » 32.78, » 10.08.

Das Salz schmilzt bei 203—204°.

Es ist besonders hervorzuheben, daß in den Mutterlaugen davon Ammoniumsulfat nicht vorhanden ist.

Wird die wäßrige Lösung des Salzes mit Soda neutralisiert, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt und durch die Analyse als die unveränderte Verbindung III. identifiziert wurde:

0.1206 g Sbst.: 0.1409 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 53.4 ccm N (19°, 749.7 mm).

C₃H₄ON₄. Ber. C 32.14, H 3.57, N 50.00.

Gef. » 31.89, » 3.70, » 49.66.

2. Einwirkung von Salzsäure: Abspaltung von Ammoniak und Bildung eines Salzes C₉H₁₁O₄N₁₁, 3HCl: Beim Übergießen von 5 g Ausgangsmaterial mit 5 ccm konz. Salzsäure (D. 1.19) erwärmt sich die Masse, backt zusammen und wird dann wieder hart und körnig. Gleichzeitig beobachtet man einen Farbenumschlag von kanariengelb in grauweiß. Es wird nun solange erwärmt, bis eine ganz klare Flüssigkeit entstanden ist. Beim Abkühlen derselben scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 4 g wiegen.

Zur Analyse wurde das Salz noch zweimal aus verd. Salzsäure umkrystallisiert und im Vakuum bei 50° getrocknet.

0.1458 g Sbst.: 0.1292 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.1296 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.1423 g Sbst.: 41.9 ccm N (12°, 745.8 mm). — 0.1346 g Sbst.: 0.1310 g AgCl. — 0.1598 g Sbst.: 0.1545 g AgCl.

C₉H₁₁O₄N₁₁, 3HCl.

Ber. C 24.19, H 3.14, N 34.49, Cl 23.85.

Gef. » 24.15, 24.63, » 3.58, 3.58, » 34.61, » 24.08, 23.92.

Das Salz färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 180° ab braun und schmilzt unter Aufschäumen gegen 195°.

In der salzsauren Mutterlauge von dem abfiltrierten Chlorid läßt sich Salmiak in reichlicher Menge nachweisen.

Beim Neutralisieren der wäßrigen Lösung des Salzes mit Soda fällt ein citronengelbes Pulver aus, das sich in siedendem Wasser löst

und in schönen, gelben, abgestumpften Oktaedern wieder auskristallisiert.

Zur Analyse wurde dieses Produkt im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1180 g Sbst.: 0.1401 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 38.4 ccm N (13°, 763.4 mm).

C₉H₁₁O₄N₁₁. Ber. C 32.05, H 3.26, N 45.70.

Gef. » 32.28, » 3.68, » 45.58.

Die Verbindung färbt sich bei etwa 280° braun und zersetzt sich gegen 316° ohne vorher zu schmelzen.

3. Acetylierung: Entstehung der Acetylverbindungen C₇H₇O₄N₃ und C₅H₅O₂N₂. Beim Kochen von 2 g Verbindung III. mit 9 ccm Essigsäure-anhydrid entsteht unter lebhafter Reaktion eine klare, gelbbraune Lösung, aus der sich nach 2-tägigem Stehen an der Luft große, derbe, wasserklare Krystalle auszuschcheiden beginnen, deren Menge nach 5 Tagen 1.9 g beträgt.

Sie wurden zur Analyse aus siedendem Benzol umkristallisiert und im Vakuum bei 50° getrocknet.

0.1191 g Sbst.: 0.1844 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1219 g Sbst.: 22.7 ccm N (19.5°, 746.5 mm).

C₇H₇O₄N₃. Ber. C 42.63, H 3.55, N 21.32.

Gef. » 42.24, » 3.51, » 21.35.

0.2142 g Sbst.: 23.64 g Eisessig, 0.176° Depression.

C₇H₇O₄N₃. Ber. M 197. Gef. M 201.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 122°. Wird sie mit Wasser aufgeköcht, so geht sie unter Abspaltung von Essigsäure, die deutlich am Geruche zu erkennen ist, in Lösung, und beim Abkühlen krystallisieren farblose, gezackte Krystalblättchen aus, die nunmehr bei 207° schmelzen.

Zur Analyse wurden sie nochmals aus siedendem Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet, wobei sie verwittern.

0.1280 g Sbst.: 0.1799 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 26.7 ccm N (21°, 746.4 mm).

C₅H₅O₂N₂. Ber. C 38.71, H 3.22, N 27.09.

Gef. » 38.34, » 3.35, » 27.06.

4. Methylierung: Übergang in den Methyläther des Isonitroso-cyan-acetamids. — Eine Lösung von 2 g der Verbindung III. in 16 ccm kalter, 8-proz. Kalilauge wird mit 2.28 g Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt und das Reaktionsgemisch, das sich erwärmt und bald eine braunrote Farbe annimmt, mit Eis gekühlt. Nach etwa 1/2 stündigem Aufbewahren bei 0° hat sich aus der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag abgeschieden, dessen Menge

0.7 g beträgt. Dieser wird abfiltriert und in siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen fällt dann zunächst eine geringe Menge eines braunroten, krystallinischen Pulvers aus, von dem schnell abfiltriert wird. Das Filtrat scheidet beim weiteren Abkühlen bräunlich gefärbte, lange, verfilzte Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle schneeweiß werden.

Sie wurden zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1208 g Sbst.: 0.1643 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 31.2 ccm N (22°, 747 mm).

C₄H₅O₂N₃. Ber. C 37.79, H 3.93, N 33.07.

Gef. » 37.10, » 4.11, » 33.47.

Der Methyläther schmilzt bei 172°, nachdem er von 169° ab gesintert hat.

Er entsteht auch glatt durch Methylierung von Isonitrosocyan-acetamid: Dieses wird in der 3—4-fachen Menge 5-proz. Kalilauge gelöst und mit der für 1 Mol. berechneten Menge Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt. Dabei erhält man zunächst eine klare Lösung, aus der aber sehr bald eine schwach gelb gefärbte Substanz auskrystallisiert. Nach 1-stündigem Kühlen der Reaktionsmasse in Eis wird der Niederschlag abfiltriert, abgepreßt, aus siedendem Wasser umkrystallisiert und so in prächtigen, zentimeterlangen, farblosen Prismen erhalten, deren Menge gleich der des Ausgangsmaterials ist.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1027 g Sbst.: 0.1416 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₄H₅O₂N₃. Ber. C 37.79, H 3.93.

Gef. » 37.60, » 3.93.

Der Schmelzpunkt des auf diesem Wege dargestellten Methyläthers liegt ebenso wie der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus der Verbindung III. gewonnenen Präparate bei 172°.

5. Einwirkung von Alkali: Übergang in Oximido-malonamid: Werden 5 g der Verbindung III. mit 12 ccm 30-proz. Natronlauge übergossen, so erwärmt sich die Masse und wird körnig und hart. Beim Erhitzen entsteht eine dunkelolivgrüne Lösung, die plötzlich unter lebhafter Ammoniak-Entwicklung aufschäumt. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, beginnt aus der noch immer dunkelgrün gefärbten Lösung eine hellgrünlichgelbe Substanz auszukrystallisieren, die nach kurzem Stehen in Eis abfiltriert wird. Diese Substanz ist noch nicht näher untersucht worden.

Aus der alkalischen Mutterlauge davon fallen beim Ansäuern mit verd. Salzsäure etwa 1 g bräunlicher Krystalle aus, die aus kochen-

dem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden und dann schöne, kaum gefärbte, dünne Prismen bilden.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1214 g Sbst.: 0.1198 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 0.1311 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 26.2 ccm N (13°, 744.2 mm). — 0.1079 g Sbst.: 27.7 ccm N (12.5°, 738.6 mm).

Ber. C 27.48, H 3.81, N 32.05.

Gef. » 26.91, 27.40, » 3.75, 4.06, » 29.90, 29.83.

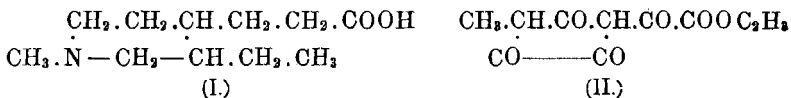
Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Verbindung von etwa 180—185° ab stark braun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, etwas über 200° plötzlich unter Bildung dunkelgefärbter Produkte und Gasentwicklung.

Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit den Angaben von M. A. Whiteley¹⁾; dagegen besteht in sämtlichen übrigen Punkten volle Übereinstimmung: Insbesondere zeigt sie die bereits von Tilden und Forster²⁾ als charakteristisch hervorgehobene Reaktion mit Ferrosulfat und Alkali in intensivem Maße.

156. Ernst Koenigs und Walter Ottmann: Über eine Teilsynthese des Homo-cincholoipons und einige Cyclopentantrion-Derivate.

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Das Methyl-homocincholoipon, die β -[N-Methyl β' -äthyl- γ' -piperidyl]-propionsäure (I), ist von W. Koenigs, Bernhart und Ibele³⁾ durch



Spaltung des methylierten Cinchoticins aufgefunden worden, indem diese sein Oxim der Beckmannschen Umlagerung unterwarfen. Später haben Kaufmann, Rothlin und Brunnschweiler⁴⁾ das Homo-cincholoipon durch Oxydation des Methylsulfomethylats von Benzoylcinchoticin gewonnen.

Das Homo-cincholoipon, sowie das entsprechende β -Vinylpiperidin-Derivat, das Homo-merochinen, sind die größten, bisher aufgefundenen Teilstücke, welche aus der Chinuclidin-Hälfte der Chinaalkaloide stammen.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ loc. cit.

³⁾ W. Koenigs, C. Bernhart und J. Ibele, B. 40, 2873 [1907].

⁴⁾ A. Kaufmann, E. Rothlin und P. Brunnschweiler, B. 49, 2302 [1916].