

alkalisch reagierende Lösung wird nach genauem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure mit 15 ccm Methanol versetzt, wobei das gesamte Kaliumsulfat ausfällt. Auf Zusatz von absol. Äthylalkohol krystallisieren 4.3 g des Dikaliumsalzes der Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure in schönen Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, entsprechend 15% d. Th. Zur Reinigung wurde noch 2-mal durch Fällung der wäßrigen konz. Lösung mit Methanol umkrystallisiert.

Das wasser-freie Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = -36.94^{\circ}$.

Ein zweiter Ansatz, welcher in der gleichen Weise, aber mit einer 6 Atomen O entsprechenden Menge KMnO_4 durchgeführt worden war, gab eine Ausbeute von 35% d. Th. an Dikaliumsalz.

Dasselbe Salz wurde durch Umsetzung von monoaceton-xyluronsäurem Kalium mit Pyridinium-*N*-sulfonsäure in Pyridin erhalten. Die Reinigung erfolgt auch hier am besten durch Lösen des Kaliumsalzes in wenig Wasser und Ausfällen mit Methanol.

0.3642 g Sbst.: 0.0318 g H_2O (100°, P_2O_5 , Vakuum). — 0.1594 g Sbst. (wasser-frei): 0.0772 g K_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_9\text{SK}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (396.3): H_2O 9.08. Gef. 8.73.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_9\text{SK}_2$ (360.3): K 21.72. Gef. K 21.73.

Die Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure spaltet schon beim Kochen mit *n*-Schwefelsäure in 1 Stde. etwa die Hälfte der theoretischen Menge CO_2 ab.

0.4541 g Sbst. (wasser-frei): 0.0282 g $\text{CO}_2 = 6.21\%$, ber. 12.21%. Beim Kochen mit 5-*n*. HCl wird in derselben Zeit das gesamte CO_2 abgespalten: 0.2058 g Sbst.: 0.0252 g $\text{CO}_2 = 12.24\%$.

458. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, III. Mittel. ¹⁾: 4-Nitro-brenzcatechin.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Die bisher umständliche Darstellung des 4-Nitro-brenzcatechins im Laboratorium scheint zu Arbeiten mit dieser Verbindung, wenigstens in größerem Maßstabe, nicht eingeladen zu haben. Nicht nur die ursprünglichen Verfahren von Benedikt²⁾ bzw. von Weselsky und Benedikt³⁾ leiden an jenem Übelstand, sondern, meines Erachtens und teilweise auch meiner Erfahrung gemäß, ebenfalls die später vorgeschlagenen Methoden und Bildungs-Reaktionen⁴⁾; aus diesem Grunde ist wohl, noch bis vor kurzem, meist auf die ältesten Darstellungsweisen zurückgegriffen worden⁵⁾.

¹⁾ I. u. II. Mittel.: B. 56, 217 [1923], 58, 663 [1925]. ²⁾ B. 11, 362 [1878].

³⁾ Monatsh. Chem. 3, 387 [1882]; vergl. Meulenhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 157 [1925].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 81 298; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. IV, 121; C. 1895, II 272. — Bamberger u. Czerkis, Journ. prakt. Chem. [2] 68, 477, 482, 484 [1903]. — Mameli, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] 14, II 430, 516 [1905]; C. 1906, I 189, 190. — Dakin, Amer. chem. Journ. 42, 490 [1909]; vergl. Böeseken u. Mys, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 760 [1925]. — Dtsch. Reichs-Pat. 264 012; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XI, 192; C. 1913, II 1181. — Semper u. Lichtenstadt, A. 400, 326 [1913]. — Cardwell u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 107, 257 [1915]. — Robinson u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 111, II 934 [1917]. — Lindemann u. Cissée, A. 469, 49 [1929].

⁵⁾ Meulenhoff, loc. cit., ³⁾. — Gilbert, Laxton u. Prideaux, Journ. chem. Soc. London 1927, II 2300. — Foglesong u. Newell, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 835 [1930].

Befriedigendere Ergebnisse erzielt man folgendermaßen: 2-Chlor-4-nitro-phenol⁶⁾, Schmp. 110.5°, (17.4—34.7 g) und Ätzkali (85—170 g) werden in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben mit wenig Wasser auf einem Wasserbade unter Rühren zu einem klumpen-freien Brei des Phenolates vorgewärmt. Der Kolben wird dann mit der Hand in einer großen Flamme tüchtig umhergeschwenkt; das Wasser verdampft hierbei größtenteils, doch bleibt der Brei dünnflüssig und verändert unter starkem Aufschäumen — hin und wieder aus der Flamme entfernt — seine orange Farbe in braun, schließlich in dunkelviolett. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die orangen und braunen Substanzen vollends verschwunden sind und Ammoniak-Geruch deutlich wahrnehmbar geworden ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und äthert erschöpfend aus. Der Auszug wird, nach einigem Trocknen über Natriumsulfat, destilliert, der Rückstand in ziemlich viel heißem Wasser gelöst und die Lösung, eventuell von einer geringen Menge ölicher Substanz durch ein nasses Filter getrennt, in einen Überschuß heißen Barytwassers eingerührt. Bald scheidet sich dann in bedeutender Menge das Bariumderivat des 4-Nitro-brenzcatechins als glitzernde, rote Schüppchen ab; das möglicherweise noch vorhandene Barium-[2-chlor-4-nitro-phenolat] bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Man läßt das erstere Salz sich absetzen, saugt es noch warm ab und wäscht es mit heißem — zur Analyse mit kohlendioxid-freiem — Wasser aus. Es empfiehlt sich, das Präparat an der Luft trocknen zu lassen, nicht aber im Heizschrank, weil es sich hierdurch unter Dunkelfärbung zu zersetzen scheint. Ausbeute: 76—82 % der Theorie.

0.2965 g Sbst.: 0.0459 g Verlust bei 135°, sodann 0.2021 g BaSO₄.

C₈H₃O₄NBa + 3H₂O. Ber. H₂O 15.69, Ba 39.88. Gef. H₂O 15.48, Ba 40.10.

4-Nitro-brenzcatechin: Das Barium-Derivat wird mit Wasser übergossen, mit Salzsäure zersetzt, die hellbräunliche, spurenweise flockig-trübe Lösung filtriert und erschöpfend ausgeäthert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, größtenteils abdestilliert und sodann in Petroläther (Sdp. 100° bis 110°) eingerührt. Das 4-Nitro-brenzcatechin krystallisiert dann in Form von gelben, verziften Nadelchen aus, die abgesaugt und mit einem Gemisch von Äther und niedrig siedendem Benzin gewaschen werden. Ausbeute: 81 % d. Th.; Schmp. 174—174.5° (korr.). Die Substanz zeigte alle dem 4-Nitro-brenzcatechin zugeschriebenen Eigenschaften.

0.2430 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 761 mm).

C₈H₅O₄N. Ber. N 9.03. Gef. N 9.10.

4-Nitro-*o*-phenylendiacetat, NO₂.C₆H₃(O.CO.CH₃)₂: Wird eine Lösung von 4-Nitro-brenzcatechin (7.8 g) in der eben genügenden Menge kaltem Acetanhydrid mit 1 Tropfen Schwefelsäure versetzt, so tritt mäßige Selbsterwärmung ein; nach dem Erkalten scheidet Wasser ein bräunliches Öl ab, das bald erstarrt: 92 % d. Th. Das hellbräunliche Pulver vom Schmp. 77.5—78° (korr.) wurde in Eisessig heiß gelöst, mittels Kohle entfärbt und durch Wasser vorsichtig gefällt: 73 % fast farblose Nadelchen, bei 78° (korr.) konstant schmelzend.

0.2732 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 757 mm).

C₁₀H₉O₆N. Ber. N 5.86. Gef. N 5.95.

⁶⁾ vergl. B. 58, 664 [1925].

In der Kälte ist das Acetat recht leicht löslich in Benzol und Chloroform, gut in Eisessig, mäßig in Methanol, Alkohol und Äther, kaum in Benzin; in der Siedehitze nehmen es diese Lösungsmittel, mit Ausnahme von Äther und Benzin, leicht auf; aus der langsam verdampfenden, alkohol. Lösung erhält man Rosetten von schönen, sehr scharfen Krystallspießen.

Nachdem diese Arbeit schon vor Jahren vollendet war, wurde vor einiger Zeit in der Literatur als Schmp. dieses Acetats 98° und auch ein von dem obigen abweichender Krystallhabitus angegeben⁷⁾; deshalb wurden Darstellung und Untersuchung der Substanz wiederholt, ich fand jedoch die von mir erwähnten Daten bestätigt und konnte keinen Fall von Dimorphie konstatieren.

4-Nitro-*o*-phenylendibenzoat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$: Mittels Benzoylchlorids und eines Tropfens Schwefelsäure dargestellt und 2-mal aus Eisessig unter Zusatz von Kohle umgelöst (Ausbeute: 70% d. Th.), schmolz dieses Benzoat bei 157.5° (korr.).

0.2555 g Subst.: 8.8 ccm N (17° , 762 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 3.86. Gef. N 4.01.

In siedendem Eisessig löst es sich reichlich, in kaltem nur wenig; es krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in Form fast farbloser, dünner, verfilzter Nadelchen. Robinson und Robinson⁸⁾, die das Dibenzoat schon vor mir dargestellt haben, geben als Schmp. 156° an.

Beachtenswert ist, daß, als dem 2-Chlor-4-nitro-phenol als Reaktionspartner Ätznatron zugesetzt wurde, das 4-Nitro-brenzcatechin nicht erhalten werden konnte. Selbst wenn man das Gemisch behutsam bis fast zum Eintrocknen erhitzte, verkohlte es plötzlich, unter örtlichem Aufglühen, völlig. Es liegt also hier ein recht auffallendes Beispiel für die relativ recht verschiedene Reaktionsweise von Ätzkali und -natron vor.

Haarlem (Holland), im Oktober 1931.

459. Edmund Speyer und Karl Koulen: Über die Einwirkung von Ozon auf *des-N*-Methyl-dihydro-kodein (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1931.)

Wie ich mit meinen Mitarbeitern¹⁾ zeigen konnte, lassen sich Kodein und seine Isomeren durch Ozon in der Weise aufspalten, daß die Doppelbindung C_3-C_4 im Benzolring des Morphin-Moleküls unter Bildung eines Ester-Lactons gesprengt wird. Bei längerer Einwirkung von Ozon wird die Doppelbindung C_1-C_2 in Angriff genommen, unter Abspaltung von Glyoxylsäure-ester und Entstehung eines stickstoff-haltigen Aldehyds.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Ozon-Spaltung bei einem hydrierten Morphimethin. Leitet man in eine wäßrige Lösung von *des-N*-Methyl-dihydro-kodein-Hydrochlorid Ozon ein, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak in einer Ausbeute von 80% eine Verbindung

⁷⁾ Balaban, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1092.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **111**, II 935 [1917].

¹⁾ B. **59**, 390 [1926], **62**, 209 [1929], **63**, 539 [1930].