

$C_{18}H_{19}NO_2 \cdot H_2O$ . Ber. C 52.81, H 4.89, N 3.42, J 31.05.  
 Gef. » 52.56, 52.72, » 5.35, 5.17, » 3.67, » 31.27.

*Diacetylderivat des Pseudoapokodeins.*

10 g Pseudoapokodein wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden bei Rückfluß gekocht.

Nach der Zersetzung des Anhydrids mit kochendem Wasser schied sich das Acetylderivat als Öl ab, das beim Reiben und Abkühlen rasch krystallisierte. Ausbeute ca. 10 g. Aus heißem Weingeist krystallisiert die Substanz in schimmernden Blättchen, die bei 135° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

0.8145 g Sbst.: 0.0378 g  $H_2O$  (bei 110° getrocknet). — 2.1760 g Sbst.: 0.0975 g  $H_2O$  (bei 110° getrocknet).

$C_{22}H_{23}NO_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.70. Gef.  $H_2O$  4.54, 4.48.

0.2466 g getrocknete Sbst.: 0.6498 g  $CO_2$ , 0.1442 g  $H_2O$ . — 0.2835 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{22}H_{23}NO_4$ . Ber. C 72.33, H 6.30, N 3.84.

Gef. » 71.87, » 6.50, » 3.95.

Wir vermuten, daß in dem Acetylderivat des Pseudoapokodeins ein Acetyl an Sauerstoff, das zweite an Stickstoff gebunden ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Wir beabsichtigen, das Verhalten des Kodeins und Morphins gegen organische und anorganische Säuren genauer zu studieren, als das bisher geschehen ist, und bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

**473. H. Reitter und A. Weindel:**

**Versuche zur Darstellung von Orthosäureestern.**

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule in Cöln.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Nachdem festgestellt war, daß nicht nur die Blausäure, sondern auch die Nitrile der einbasischen Fettsäuren Essig- und Propionsäure mittels der entsprechenden Imidoätherchlorhydrate in Orthosäureester übergeführt werden können<sup>1)</sup>, haben wir unternommen, die Reaktion:

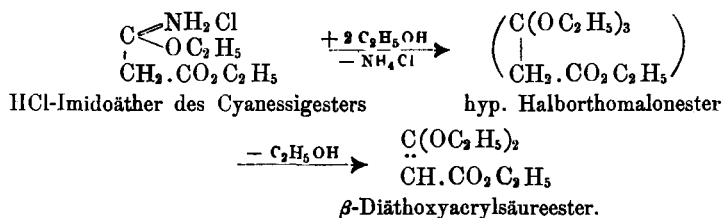
Nitril  $\longrightarrow$  Imidoätherchlorhydrat  $\longrightarrow$  Orthosäureester  
 an den Nitrilen mehrbasischer Säuren, zunächst der Oxalsäurereihe, zu studieren.

In dieser Reihe sind Ester der sechsbasischen Orthosäuren bisher nicht bekannt, dagegen sind zahlreiche Ester der vierbasischen Halb-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3020 [1907].

orthooxalsäure, einfache und gemischte, von Anschütz erhalten worden nach dem Schema: Oxalester  $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$  Dichloroxalester  $\xrightarrow{\text{Alk. ONa}}$  Halborthooxalester. Anschütz' Versuche, durch die gleiche Folge der Reaktionen aus den Halborthooxalestern Ester der sechs-basischen Orthooxalsäure zu gewinnen, führten nicht zu diesem Ziel, sondern verliefen in anderer Richtung<sup>1)</sup>. Später konnten Anschütz und Stiepel auch durch Einwirkung von Ammoniak und Alkohol auf Dichloroxalester zu Halborthooxalestern gelangen. Bei diesen Versuchen sind Amido- und Imidoätherchlorhydrate als Zwischenprodukte beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Für unsere Absichten stand im Cyanessigsäureäthylester ein leicht zugängliches Nitril zur Verfügung, aus welchem auf dem oben angegebenen Wege der Halborthomalonester darstellbar sein sollte. Die Isolierung dieses Esters ist uns bis jetzt nicht gelungen. An seiner Statt erhielten wir eine um die Elemente des Äthylalkohols ärmere Substanz, welche wir vorläufig als  $\beta$ -Diäthoxyacrylsäureester ansehen. Wenn diese Auffassung richtig ist, würde unser Versuch folgendermaßen ausgelegt werden können:



### Experimentelles.

Das Imidoätherchlorhydrat des Cyanessigsäureäthylesters ist durch Pinner und Oppenheimer bekannt geworden<sup>3)</sup>. Nach dem üblichen Verfahren<sup>4)</sup> erhielten wir aus 120 g Cyanessigesters, 49 g absolutem Alkohol und 38 g Chlorwasserstoff 205 g (ber. 207 g) Imidoätherchlorhydrat. Den l. c. gemachten Angaben Pinner's fügen wir noch bei, daß die reine, von anhaftendem Chlorwasserstoff freie Substanz angenehm riecht und im Exsiccator über Schwefelsäure ohne Zersetzung haltbar ist.

0.4623 g Sbst.: 0.3358 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ber. Cl 18.12. Gef. Cl 17.93.

Diese 205 g Substanz wurden in einer Stöpselflasche mit 350 g absolutem Alkohol angesetzt. Schon am nächsten Tag war die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **254**, 1-[1889].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 7 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 478 [1895].

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 3020 [1907].

Bildung von Salmiak zu beobachten. Nach weiterer Zugabe von 100 g Alkohol blieb das Gemisch unter zeitweisigem Umschütteln 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde vom Salmiak abgesaugt und direkt im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe fraktioniert.

Ausschütteln mit Eiswasser<sup>1)</sup> war hier nicht zweckmäßig, denn so erhielten wir bei einem Vorversuch lediglich Malonester.

Nachdem der Alkohol bei mäßiger Temperatur des Wasserbades abgetrieben war, wurde aus dem Paraffinbad weiter destilliert. Dabei zeigte sich, daß bei einer Badtemperatur von 80—85° das Vakuum der gut ziehenden Pumpe sich verschlechterte, um erst nach einiger Zeit wieder besser zu werden. Wir erhielten

Vorlauf: 11 g vom Sdp<sub>36</sub>—20. 110—112° (Bad 110—136°).

Fraktion I: 20 » » Sdp<sub>22</sub>—15. 114—119° ( » 137°).

» II: 135 » » Sdp<sub>13.5</sub>. 127.8—130.4° ( » 140°).

Rückstand: 14 ».

Der bei weitem größte Teil der Hauptfraktion II ging bei 130.2—130.4° über. Eine nochmalige Destillation ergab den Sdp<sub>12</sub>. 127.8—128.2° (Bad 140°).

Die Substanz ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich nach mehrtägigem Stehen schwach grünlichgelb färbt. Ihre Dichte wurde mit der Westphalschen Wage bestimmt:  $d_{15} = 1.0350$ . Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_9H_{16}O_4$ ; sie ist isomer mit dem Äthylmalonsäureäthylester.

0.2098 g Sbst.: 0.4404 g  $CO_2$ , 0.1586 g  $H_2O$ . — 0.3176 g Sbst.: 0.6684 g  $CO_2$ , 0.2431 g  $H_2O$ .

$C_9H_{16}O_4$ . Ber. C 57.44, H 8.51.

Gef. » 57.25, 57.40, » 8.40, 8.50.

Für unsere Auffassung der Substanz als  $\beta$ -Diäthoxyacrylsäure-ester spricht ihr Verhalten gegen Brom und gegen Wasser.

#### Verhalten gegen Brom.

In Chloroformlösung addiert die Substanz bei Zimmertemperatur glatt 1 Mol. Brom. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als schwach gefärbtes Öl. Bei der weiteren Einwirkung einer zweiten Molekel Brom entsteht in guter Ausbeute

#### Dibrommalonsäureäthylester.

20 g Substanz wurden mit 30 g trockenem Chloroform gemischt und dazu eine Lösung von 5.7 ccm (= 17.7 g) Brom in 50 ccm Chloroform langsam zugegeben. Das Brom wird sofort aufgenommen. Der entfärbten Lösung setzten wir nunmehr nochmals die gleiche

<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte **31**, 1012 [1898].

Menge Bromlösung zu. Bald begann unter starker Erwärmung eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff, die am folgenden Tag unter neuerlicher fast vollständiger Entfärbung beendet schien. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde im Vakuum destilliert und eine Hauptfraktion vom  $Sdp_{14}$ . 126—131° erhalten. Unter Atmosphärendruck siedet diese Fraktion bei 246—250°, d. i. bei der in der Literatur für den Dibrommalonester angegebenen Temperatur<sup>1)</sup>.

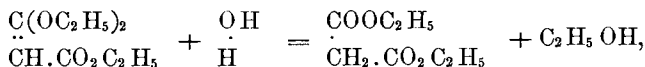
0.4356 g Sbst.: 0.5146 g AgBr.

$C_7H_{10}O_4Br_2$ . Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.27.

Die Bildung des Dibrommalonesters aus  $\beta$ -Diäthoxyacrylsäureester kann nur erfolgen unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromäthyl. Diese Substanz ist uns diesmal entgangen, da wir im Vakuum destillierten; auf ihren Nachweis soll bei einer Wiederholung des Versuchs geachtet werden.

#### Verhalten gegen Wasser.

Mit Wasser setzt sich der  $\beta$ -Diäthoxyacrylsäureester bei Zimmertemperatur um zu Alkohol und Malonsäureäthylester,



ein Verhalten unseres »Acetals«, welches an die Reaktionen des Dielsschen Kohlensuboxyds<sup>2)</sup> und der Ketene Staudingers<sup>3)</sup> erinnert<sup>4)</sup>.

8 g  $\beta$ -Diäthoxyacrylsäureester wurden mit der doppelten Menge Wasser zwei Tage auf der Maschine geschüttelt, das Gemisch dann wiederholt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion zeigte den  $Sdp_{13}$ . 88—89°. (Literaturangabe für Malonester:  $Sdp_{12}$ . 87°.)

0.1542 g Sbst.: 0.2983 g  $\text{CO}_2$ , 0.1070 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_7H_{12}O_4$ . Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.76, » 7.71.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 2229, 3001 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 689 [1906].      <sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 1735 [1905].

<sup>4)</sup> Über die Umwandlung des  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -diäthoxyacrylsäureesters in Chlor-malonsäureester vergl. Fritsch, Ann. d. Chem. **306**, 74 und **297**, 319.