

0.143 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.06, H 4.71.

Gef. » 67.19, » 4.74.

Mit dem Studium der Überführung der Oxy-flavanone in Oxy-flavonole sind wir beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

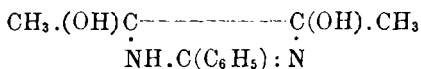
185. Otto Diels und Karl Schleich: Über Bildung und Eigenschaften der aus 1.2-Diketonen und Benzamidin entstehenden Verbindungen. I. Diacetyl und Benzamidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

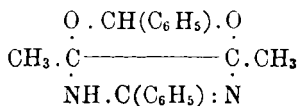
(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Diacetyl und Benzamidin-chlorhydrat vereinigen sich sehr glatt zu einem prächtig krystallisierenden Produkt, das durch einfachen Zusammentritt der Komponenten entsteht. Die letzteren sind hierbei so locker gefügt, daß bereits beim Kochen mit Wasser wieder eine nahezu vollständige Spaltung eintritt. Es ist dies eine neue, sehr bequeme Reinigungs- und Abscheidungsmethode für Diacetyl und, wie es scheint, auch für andere 1.2-Diketone. Da ferner weder Säuren noch Alkalien zur Spaltung verwendet werden, so erhält man die empfindlichen Diketone völlig rein. Es erscheint verlockend, die physikalischen Konstanten, vor allem Molekularrefraktion und Dispersion mit den so gereinigten Substanzen nochmals exakt zu prüfen.

Für die Struktur des Additionsproduktes sind natürlich mancherlei Formeln denkbar, am wahrscheinlichsten ist wohl folgende:

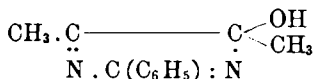


Man erhält nämlich mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung, die leicht wieder Benzaldehyd abgibt und nach der eben gemachten Annahme folgendermaßen gebaut ist:

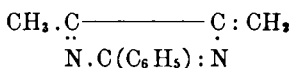


Während nun das Additionsprodukt beim Kochen mit Wasser wieder in die Komponenten zerfällt, tritt beim Erhitzen mit Salzsäure keine Spur dieses Zerfalls ein, sondern es wird ein Molekül

Wasser abgegeben und eine Base von der Formel $C_{11}H_{12}ON_2$ gebildet, die als Glyoxalderivat von der Struktur:

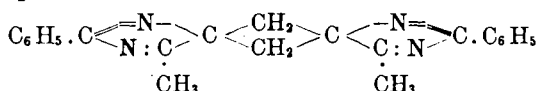


zu betrachten ist. Die Anwesenheit von Methyl, Hydroxyl und Stickstoff am gleichen cyclisch gebundenen Kohlenstoffatom hat verschiedene recht merkwürdige Umsetzungen zur Folge. Mit Essigsäureanhydrid wird die Base in der Kälte mit spielender Leichtigkeit in eine Acetylverbindung übergeführt, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Essigsäure verliert und in ein tiefgelbes, amorphes Produkt verwandelt wird. Ob diesem die einfache aus dem Ergebnis der Analyse berechnete Formel:



zukommt, wie man annehmen darf, ließ sich nicht beweisen.

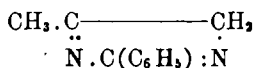
Wird dagegen die Base mit Essigsäureanhydrid gekocht, oder, was auf das gleiche hinauskommt, die erwähnte Acetylverbindung ihrerseits mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht eine ganz andere Substanz, die zwar die gleiche Zusammensetzung wie die gelbe, amorphe Verbindung besitzt, sich aber von ihr durch ihr ausgesprochenes Krystallisationsvermögen, durch Farblosigkeit und die doppelte Molekulargröße unterscheidet. Man wird in ihr ein kompliziertes Gebilde, vermutlich von der Struktur:



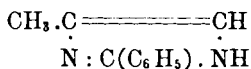
anzunehmen haben.

Es ist nicht sicher, ob dieses letztere Produkt auch bei der einfachen thermischen Zersetzung der Base auftritt. Wahrscheinlich ist es, aber seine Isolierung auf diesem Wege ist bis jetzt nicht gelungen. Dagegen steht es außer Frage, daß hierbei die intensiv gelb gefärbte Verbindung stets gebildet wird.

Das Hauptprodukt des Zerfalls in der Hitze verdankt aber seine Entstehung der Abspaltung von Formaldehyd, der z. B. beim Kochen der Base mit Benzaldehyd, Nitrobenzol oder Malonester in Menge entweicht. Es läßt sich bei dieser Operation in reinem, krystallinischem Zustande fassen und besitzt die einfache Formel eines Methyl-phenylglyoxalins:



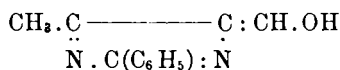
wobei es freilich dahingestellt bleiben muß, ob nicht diese Strukturformel in die übliche Formulierung der Glyoxaline:



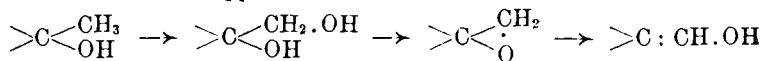
zu verwandeln wäre.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen besitzen, wie nicht anders zu erwarten, einen ausgesprochen basischen Charakter und bilden mit den verschiedensten Säuren schön krystallisierende und beständige Salze. Um so auffallender ist daher die Veränderung, die die Base durch Salpetersäure erfährt. Zunächst findet normale Nitratbildung, dann langsame Oxydation statt, und schließlich entsteht ein Reaktionsprodukt, dem sowohl basische, wie auch sehr ausgeprägte saure Eigenschaften zukommen. Das Ergebnis der Analyse läßt keinen Zweifel darüber, daß bei dieser Oxydation lediglich zwei Wasserstoffatome verschwunden sind, und es ist nicht ganz leicht, dieser Tatsache und den Eigenschaften der neuen Verbindung durch eine plausible Strukturformel gerecht zu werden. Wenn man aber bedenkt, daß die fragliche Verbindung gefärbte Metallsalze bildet und mit Anilin ein Anilinsalz gibt, das schon bei gelinder Wärme Wasser verliert und sich in ein Anilid verwandelt, so liegt die Annahme einer Oxymethylenverbindung durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Die Formel einer solchen:



würde tatsächlich auch die analytisch gefundene Zusammensetzung besitzen, und der Bildungsmechanismus aus der Base ließe sich vielleicht durch die Etappen:



wiedergeben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Additionsprodukt $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, HCl aus Benzamidin-chlorhydrat und Diacetyl.

22 g Benzamidin-chlorhydrat werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung mit 10 ccm Diacetyl vermischt und schließlich eine Auflösung von 11 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser hinzugefügt. Die Krystallisation setzt nach wenigen Augenblicken ein und ist nach mehreren Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird dann abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und wiegt 22 g.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1518 g Subst.: 0.3039 g CO_2 , 0.0847 g H_2O . — 0.1508 g Subst.: 15.3 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1794 g Subst.: 0.1060 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 54.41, H 6.23, N 11.55, Cl 14.62.

Gef. » 54.60, » 6.24, » 11.64, » 14.62.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz von 140° ab gelb und schmilzt bei 165°. In kaltem Wasser löst sie sich nur schwierig und farblos auf. Die Lösung besitzt einen bitteren Geschmack. In der Wärme geht sie mit intensiv gelber Farbe in Lösung, und gleichzeitig tritt sehr stark der Geruch nach Diacetyl auf. Beim Abkühlen entfärbt sich die Flüssigkeit wieder, und bei genügender Konzentration und wenn die Zersetzung in der Wärme nicht zu weit gegangen ist, scheidet sich das Additionsprodukt in prachtvollen Krystallen aus. Erwärmt man dagegen das letztere mit verdünnter Salzsäure, so findet weder Gelbfärbung noch Abspaltung von Diacetyl statt, und nur ein kleiner Teil des Salzes geht ohne Farbe in Lösung.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Alkalien: Ein Überschuß davon bewirkt nach vorübergehender Lösung die Entstehung einer intensiven Gelbfärbung und die Abscheidung eines äußerst feinen Niederschlages. Wesentlich anders gestaltet sich dagegen der Effekt bei Verwendung berechneter Mengen:

5 g des feinpulverisierten Additionsproduktes werden mit 10 ccm Wasser übergossen und 20 ccm Normal-Natronlauge unter starkem Schütteln in mehreren Portionen hinzugefügt. Sobald sich die Hauptmenge gelöst hat, wird schnell filtriert und das Filtrat etwa 1—2 Tage sich selbst überlassen. Es scheidet sich dann allmählich eine weiße, feinkörnig krystallinische Substanz in einer Menge von 2—3 g aus. Sie besteht offenbar aus der freien Base, einer wenig charakteristischen Verbindung, und wird von Salzsäure in das schön krystallisierende Additionsprodukt zurückverwandelt.

Kondensationsprodukt $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ aus der Verbindung

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, HCl mit Benzaldehyd.⁵

2 g des Additionsproduktes $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, HCl werden in 8 ccm Normal-Natronlauge gelöst, dann 1 g Benzaldehyd zugegeben und das Ganze 1 Stunde lang geschüttelt. Nach 15-stündigem Stehen wird abgesaugt, das in guter Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Es bildet weiße, in Wasser unlösliche Krystalle, die bei 175° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1491 g Sbst.: 0.4033 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.1634 g Sbst.: 13.55 ccm N (15°, 764 mm).

C₁₃H₁₈O₂N₂. Ber. C 73.43, H 6.17, N 9.53.

Gef. » 73.77, » 6.25, » 9.78.

Die Substanz gibt mit Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure schön krystallisierende Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

Überführung des Additionsproduktes C₁₁H₁₄O₂N₂, HCl in das Salz C₁₁H₁₂ON₂, HCl und in die Base C₁₁H₁₂ON₂.

Werden 25 g des Additionsproduktes mit 240 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht = 1.05) 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, so entsteht eine klare, gelbliche Lösung, die beim Abkühlen zu einem dicken Brei verfilzter weißer Nadeln erstarrt. Nach mehreren Stunden wird filtriert, der Niederschlag aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 17–18 g.

Zur Analyse wurde die Substanz noch 3 Stunden bei 100° getrocknet.

0.1571 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1781 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

C₁₁H₁₃ON₂Cl. Ber. C 58.78, H 5.83, N 12.47, Cl 15.79.

Gef. » 58.40, » 5.81, » 12.35, » 15.74.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Salz bei 167–168° unter Gelbfärbung und Blasenwerfen. Nimmt man die Schmelze in größerem Maßstabe vor — z. B. im Reagensglas und unter Verwendung eines Ölbadens als Heizquelle —, so läßt sich die Entstehung von Formaldehyd durch den Geruch deutlich feststellen.

Zur Überführung in die freie Base werden 5 g des reinen Salzes in 20 ccm Wasser von etwa 50–60° gelöst und 2 ccm 30-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Der sofort ausfallende Niederschlag, der aus einer dicken, weißen Krystallmasse besteht, wird nach etwa 1–2-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, woraus die Base in hübschen dicken Prismen erscheint.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1478 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.1408 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₁H₁₂ON₂. Ber. C 70.17, H 6.43, N 14.89.

Gef. » 70.56, » 6.45, » 15.33.

Die Base schmilzt bei 202—203° unter Gelbfärbung, Zersetzung und Abgabe von Formaldehyd. Sie ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, ebensowenig in heißem Benzol. Leichter wird sie von kochendem Methyl- und Äthylalkohol aufgenommen und krystallisiert aus ersterem in dicken, zu Büscheln vereinigten, zugespitzten Prismen.

In heißer, verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich, und beim Abkühlen erhält man das Chlorhydrat in ungemein fein verfilzten, seidigen Nadelchen. Auch von verdünnter heißer Schwefelsäure wird die Base leicht aufgenommen; das Sulfat bildet drusenförmig vereinigte, gekrümmte Nadelchen. Die Löslichkeit in verdünnter, heißer Salpetersäure ist annähernd die gleiche. Das Nitrat bildet etwas derbere und längere, zu Aggregaten vereinigte Prismen.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{17}O_2N_3$ der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenyl-isocyanat.

Wird 1 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 1 g Phenylisocyanat im Reagensglas gelinde erwärmt, so beginnt bald die Reaktion und pflanzt sich durch die ganze Masse unter schwacher Gelbfärbung und lebhafter Schaumbildung fort. Man läßt abkühlen, so daß das Reaktionsprodukt fest wird und krystallisiert es aus wenig Methylalkohol um.

Es bildet kurze, weiße, säulenförmige Krystalle, die bei 227° schmelzen, ist in Alkohol löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert.

0.0860 g Sbst.: 0.2217 g CO_2 , 0.0442 g H_2O . — 0.1127 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.34, H 5.58, N 13.66.

Gef. » 70.31, » 5.75, » 13.53.

Überführung der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ in die Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$.

Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 70 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen, so ist unter schwacher Erwärmung nach einer Stunde eine klare grünliche Lösung entstanden. Als bald beginnt hierauf die Acetylverbindung zu krystallisieren. Nach vierstündigem Stehen in Eis wird der dicke Krystallbrei abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 14 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus Alkohol noch weitere 5 g Acetylverbindung gewinnen.

Die Substanz bildet weiße, in Alkohol, Methyläthylketon, Acetonitril lösliche Krystalle, die bei 133° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1554 g Sbst.: 0.3859 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 15.95 ccm. N (17°, 745 mm).

C₁₃H₁₄O₂N₂. Ber. C 67.79, H 6.13, N 12.17.

Gef. » 67.72, » 6.03, » 12.20.

Darstellung der gelben Base C₁₁H₁₀N₂ aus der Acetylverbindung C₁₃H₁₄O₂N₂.

10 g der Acetylverbindung werden im Ölbad im Vakuum etwa 1 Stunde auf 140—160° erhitzt. Die Substanz wird hierbei zuerst unter starker Blasenbildung gelb und flüssig, während Essigsäure überdestilliert, dann wieder fest. Man läßt abkühlen, löst den gelben Rückstand in wenig siedendem Alkohol und dunstet die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure ab.

Es werden so 6.5 g einer spröden, amorphen, gelben Masse gewonnen, die bei 160—210° schmilzt. Sie ist löslich in geringen Mengen Alkohol und Eisessig, jedoch sehr langsam, und zieht aus der Luft Wasser an. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

0.1494 g Sbst.: 0.4199 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 16.7 ccm N (15°, 763 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.60, H 5.93, N 16.47.

Gef. » 76.65, » 6.11, » 16.17.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Eykman führten nicht zum Ziel. Da zur Lösung der erforderlichen Substanzmenge in Phenol immer mindestens 1 Stunde gebraucht wurde, findet dabei wahrscheinlich eine Veränderung der Base statt.

Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf die Base C₁₁H₁₂ON₂. Entstehung der bimolekularen Methylenverbindung C₂₂H₂₀N₄.

5 g Base C₁₁H₁₂ON₂ werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei eine bichromatrote Lösung entsteht. Hierauf wird das überschüssige Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme im Vakuum abdestilliert, der zähflüssige, braune Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst, der Krystallisation überlassen, und nach 15 Stunden die abgeschiedene Substanz auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 3.5 g.

Das Reaktionsprodukt enthält 2 Mol. Krystallalkohol. Es beginnt deshalb bei 80° zu schmelzen, wird wieder fest, sintert von 160° ab, bis bei 210° alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Der Alkohol kann entfernt werden durch vierzehntägiges Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, durch zweistündiges Erhitzen im Vakuum auf 100° über Phosphorpentoxyd oder durch Aufkochen der

Krystalle mit Wasser, in dem sie fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt beträgt dann 222° .

Die Analysensubstanz I wurde auf die zuerst beschriebene Weise dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert und 14 Tage im Vakuum über Schwefelsäure der Verwitterung überlassen. Die Substanz II wurde auf die weiter unten beschriebene Art aus der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ dargestellt, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann 2 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt (IIa).

IIa. 0.6172 g Sbst. verloren 0.1344 g an Gewicht.

Für 2 Moleküle Alkohol:

Ber. 21.29. Gef. 21.77.

I. 0.1630 g Sbst.: 0.4650 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 20.8 ccm N (16° , 772 mm).

II. 0.1515 g Sbst.: 0.4330 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.1511 g Sbst.: 21.5 ccm N (15° , 760 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$. Ber. C 77.60, H 5.93, N 16.47.

I. Gef. » 77.80, » 6.04, » 16.44.

II. » » 77.95, » 6.04, » 16.73.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, $K = 72$.

0.3805 g Sbst. in 31.15 g Phenol, $d = 0.29^{\circ}$. — 0.2902 g Sbst. in 30.45 g Phenol, $d = 0.21^{\circ}$.

Mol.-Gew. Ber. 340. Gef. 305, 327.

Überführung der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ in die Base $C_{22}H_{20}N_4$.

3 g $C_{13}H_{14}O_2N_2$ werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, hierauf aus der gelbgefärbten Flüssigkeit Essigsäureanhydrid und Essigsäure im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert und der krystallinisch erstarrte Rückstand in wenig siedendem Alkohol gelöst.

Nach 15 Stunden hat sich ein dicker Krystallbrei gebildet, der auf Ton abgepreßt wird; seine Menge beträgt 2 g.

Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmen mit denen der wie oben dargestellten Base $C_{22}H_{20}N_4$ überein, und auch die dort angeführte Analyse beweist ihre Identität damit.

Abspaltung von Formaldehyd aus der Base $C_{11}H_{12}ON_2$:

Bildung von α -Methyl- μ -phenyl-glyoxalin.

Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 100 ccm Malonester zum Sieden erhitzt, so beobachtet man nach einigen Minuten Gelbfärbung, lebhaftes Formaldehydentwicklung und Abscheidung des Reaktionsproduktes $C_{10}H_{10}N_2$. Nachdem man einige Minuten im Sieden er-

halten hat, läßt man abkühlen und saugt dann die gelbe Malonesterlösung von der rein weißen Base ab. Man wäscht mit Malonester nach, saugt möglichst trocken und preßt die Substanz auf Ton ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol beträgt die Ausbeute 16 g.

Die Verbindung bildet kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sehr scharf bei 293° schmelzen, und bildet mit Säuren schön krystallisierende Salze. Sie ist fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin krystallisieren zuerst Nadelchen und runde Krystalldrusen aus, jedenfalls ein Gemisch, als zweite Fraktion dagegen einheitliche Nadelchen. Mit der aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisierten Substanz wurden immer genaue Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen 1 % Stickstoff zu wenig erhalten. Für die hier angeführte Stickstoffanalyse wurde die Substanz aus Pyridin fraktioniert umkrystallisiert.

0.1344 g Sbst.: 0.3736 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — 0.1097 g Sbst.: 16.25 ccm N (16° , 756 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. C 75.90, H 6.38, N 17.72.

Gef. » 75.81, » 6.36, » 17.17.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, $K = 72$.

0.2395 g Sbst. in 29.78 g Phenol, $d = 0.84^{\circ}$. — 0.4085 g Sbst. in 28.82 g Phenol, $d = 0.64^{\circ}$.

Mol.-Gew. Ber. 158. Gef. 170, 160.

Oxydation der Base $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ zu $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ und $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.
(Oxymethylen-Verbindung?)

Beim Vermischen von 6 g der Base $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ mit 45 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) tritt unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden allmählich Lösung unter Gelbfärbung ein. Nach 15-stündigem Stehen wird noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, dann mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung mit so viel Kalilauge (ungefähr 75 ccm 33-prozentiger Kalilauge) versetzt, daß gerade eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Das ausgeschiedene Oxydationsprodukt wird abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser beträgt die Ausbeute 6 g.

Die Substanz bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sie schmilzt bei 108° unter Wasserabspaltung, wird wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 160° . Sie ist in Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol und Toluol. Während aber diese Lösungen

fast farblos sind, löst sich der Körper in Wasser und Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die erwähnte Wasserabspaltung findet sehr leicht statt, ebenso nimmt aber die wasserfreie Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ aus nicht ganz trocknen Lösungsmitteln Wasser auf. Während die wasserhaltige Verbindung lange Nadeln bildet, krystallisiert die wasserfreie in zu Bündeln verwachsenen, gestreckten Plättchen.

Die Analysensubstanz I war durch dreitägiges Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ im Vakuum über Schwefelsäure erhalten worden. Man mußte also wegen der teilweisen Wasserabspaltung Mittelwerte zwischen den Zahlen für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ und $C_{11}H_{10}ON_2$ erhalten. Die Substanz II wurde folgendermaßen bereitet: 2 g $C_{11}H_{12}O_2N_2$ wurden eine halbe Stunde auf 130° erhitzt, wobei zuerst Schmelzen und dann wieder Festwerden eintrat. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und 10 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

I. 0.1423 g Sbst.: 0.3489 g CO_2 , 0.0739 g H_2O . — 0.1527 g Sbst.: 18.8 ccm N (16° , 756 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.67, H 5.93, N 13.72.

Gef. » 66.87, » 5.81, » 14.27.

II. 0.1582 g Sbst.: 0.4105 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1559 g Sbst.: 20.5 ccm N (16° , 749 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. C 70.93, H 5.42, N 15.05.

Gef. » 70.77, » 5.38, » 15.14.

II. Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, $K = 72$.

0.2610 g Sbst. in 32.02 g Phenol, $d = 0.31^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 204. Gef. 190.

Darstellung des Anilinsalzes $C_{17}H_{17}ON_3$ und des Anilids $C_{17}H_{15}N_3$.

Beim Verreiben von 2 g des Oxydationsproduktes $C_{11}H_{10}ON_2$ mit 1 ccm Anilin tritt bald unter Erwärmung und Gelbfärbung Lösung ein, worauf das Ganze wieder erstarrt. Das entstandene Anilinsalz (?) wird aus Acetonitril umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die bei 108° zu sintern beginnen und bei 115 — 116° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Chloroform und Acetonitril leicht löslich, schwerer in Wasser und Äther. Die Lösung in verdünnten Säuren ist farblos, in Alkalien tief gelb.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 80° verliert das Salz (?) 1 Mol. Wasser und geht über in ein Anilid, $C_{17}H_{15}N_3$, das bei 175° schmilzt.

Die Analysensubstanz I wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren der frisch dargestellten Substanz aus Acetonitril und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. II wurde drei Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 80° erhitzt.

I. 0.1655 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 763 mm).

C₁₇H₁₇ON₃. Ber. C 73.09, H 6.14, N 15.05.
Gef. » 72.85, » 6.00, » 15.25.

II. 0.1337 g Sbst.: 0.3818 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 22.0 ccm N (16°, 744 mm).

C₁₇H₁₅N₃. Ber. C 78.12, H 5.79, N 16.09.
Gef. » 77.88, » 5.78, » 15.93.

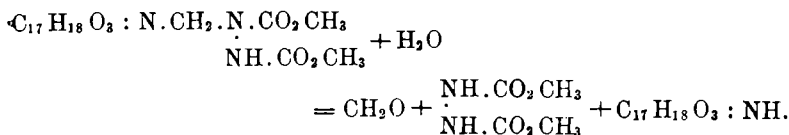
186. Otto Diels und Ernst Fischer: Über das *N*-Demethylokodein. (2. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

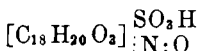
Vor etwa 2 Jahren haben wir¹⁾ gezeigt, daß sich die am Stickstoff haftende Methylgruppe des Kodeins herausnehmen und gegen Wasserstoff ersetzen läßt, wobei eine sekundäre, mit dem Morphin isomere Base entsteht, die wir *N*-Demethylokodein genannt haben.

Diese Entmethylierung gelingt in der Weise, daß man Kodein mit Azodicarbonsäureester in geeigneter Weise reagieren läßt und das entstehende Additionsprodukt durch verdünnte Säuren spaltet. Es zerfällt hierbei in Formaldehyd, Hydrazodicarbonsäureester und *N*-Demethylokodein:



Bereits in der ersten Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, daß möglicherweise schon vor unserer Beobachtung M. Freund und E. Speyer²⁾ das *N*-Demethylokodein in Händen gehabt haben, ohne es freilich als solches zu erkennen.

Freund und Speyer beschäftigten sich mit der Sulfosäure des Kodeinoxyds, die, wie sie fanden, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kodeinoxyd entsteht und die Formel:



¹⁾ B. 47, 2043 [1914].

²⁾ B. 44, 2339 [1911].