Der Atomcomplex ($C_{10}H_{16}NO$), der in den Chinaalkaloïden mit dem Chinolinrest verknüpft ist, der sogen. »zweite Rest«, kann je nach den Versuchsbedingungen in ein Benzolderivat übergehen, wie es beim Uebergang des Chinens und Cinchens in Derivate des γ-Phenylchinolins: das Apochinen oder Apocinchen der Fall ist, oder er kann hydrirte Pyridinderivate bilden, wie sie in der Cincholoiponsäure von Skraup und in dem Merochinen vorliegen. Auf Grund der Bildung des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure einerseits, des Apocinchens und Apochinens andererseits hatte ich vor zwei Jahren die Ansicht [1]) geäussert, dass dem »zweiten Rest«, ($C_{10}H_{16}NO$), der Chinaalkaloïde vielleicht ein ähnlich constituirtes gemischtes hydrirtes Pyridin- und hydrirtes Benzol-Ringsystem zu Grunde liegen könne, wie Merling es für das Tropin und Ecgonin annimmt. Wie weit diese Auffassung berechtigt ist, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Solange die Constitution des Merochinens und der Cincholoiponsäure noch nicht vollständig aufgeklärt ist oder so lange nicht anderweitige wichtige Aufschlüsse über die Natur des »zweiten Restes« der Chinaalkaloïde beigebracht sind, so lange scheint mir die Frage nach der Structur desselben noch nicht spruchreif zu sein.

Die weitere Untersuchung des Merochinens, sowie Versuche über die Hydrolyse des Dehydrocinchens und der durch weitere Wasserstoffentziehung aus letzterem gebildeten Base möchte ich mir vorbehalten. Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine werthvolle und erfolgreiche Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

283. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramine.

(Aus dem I. Berliner Universität-Laboratorium.)

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bringt man zu einem über Quecksilber befindlichen Volumen Stickoxydgas eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, so wird das Gas von der Flüssigkeit allmählich aufgenommen.

Es entsteht dabei das Natriumsalz einer neuen stickstoffhaltigen Säure, das sich als Niederschlag ausscheidet.

Um grössere Mengen der Verbindung darzustellen, leitet man einen mässig starken Strom trockenen Stickoxydgases in eine circa 10 procentige alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, welche ausserdem 1 Mol. Natriumäthylat enthält.

[1]) Comstock und Koenigs, diese Berichte 23, 1541.

Der ausgeschiedene Niederschlag wird von der anhängenden Flüssigkeit befreit, in nicht zu viel Wasser gelöst, und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und etwas Aether versetzt.

Es scheiden sich nach kurzer Zeit weisse, glänzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung $C_6H_8N_2O_5Na_2 + H_2O$ besitzen.

Die Ausbeuten erreichen bisweilen die theoretisch berechneten.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O_5Na_2 + H_2O$.

Procente:	C 28.57,	H 3.96,	N 11.11,	Na 18.25.
Gef. »	» 28.50, 28.60,	» 4.33, 4.01,	» 11.00, 11.08,	» 18.43.

Das Krystallwasser fängt bereits bei 100° an zu entweichen, doch findet dabei auch eine weitere Zersetzung des Körpers statt.

Das Salz entsteht aus dem Natriumacetessigäther durch Aufnahme von 2 Mol. Stickoxyd, indem gleichzeitig, infolge der Anwesenheit von Natriumäthylat, ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt wird.

Der Körper gehört offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen wie die stickoxydschwefligsauren Salze [1]) und die Salze der Dinitroalkylsäuren [2]).

Erstere entstehen durch Einwirkung von Stickoxyd auf Alkalisulfite, letztere auf Zinkalkyle in folgender Weise:

$$NaSO_3Na + 2\,NO = NaN_2O_2SO_3Na$$
$$Zn(CH_3)_2 + 4\,NO = Zn(N_2O_2CH_3)_2.$$

Die Reaction zwischen Stickoxyd und Natriumacetessigäther bei Gegenwart von Natriumäthylat entspricht nachstehender Gleichung:

$$\begin{matrix} COCH_3 \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NO + C_2H_5ONa = \begin{matrix} COCH_3 \\ NaCN_2O_2Na \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_6O.$$

Die neue Verbindung ist in Wasser sehr leicht — mit alkalischer Reaction — löslich. Silbernitrat fällt aus der Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter heftiger Gasentwicklung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

Das trockene Natriumsalz verpufft beim Erhitzen gelinde.

Uebergiesst man es selbst mit verdünnten Säuren, so beginnt schon in der Kälte eine Gasentwicklung, die bei erhöhter Temperatur stürmisch wird.

Das entwickelte Gas ist wahrscheinlich ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul.

Die Eigenschaft von Säuren, schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt zu werden, zeigen auch die stickoxydschwefligsauren und die dinitroalkylsauren Salze.

---

[1]) Pelouze, Ann. Chim. Phys. 60, 151.

[2]) Frankland, Ann. d. Chem. 99, 342.

Letztere unterscheiden sich durch dieses Verhalten, wie Franchimont und van Erp [1]) gezeigt haben, scharf von den ihnen isomeren Alkylnitraminen, welche sehr beständig sind und aus ihren Salzen durch Säuren unverändert in Freiheit gesetzt werden.

Man darf hieraus schliessen, dass auch die aus Stickoxyd und Acetessigäther entstehende Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Nitramins besitzt, doch nicht zur Klasse der Nitramine gehört. Sie und die weiterhin zu erwähnenden Verbindungen sind den Nitraminen isomer und sollen deshalb als Isonitramine bezeichnet werden. Ueber die Constitution derselben müssen weitere Versuche entscheiden.

Wie auf Natriumacetessigäther wirkt Stickoxyd auch auf die Natrium- oder auch Kaliumsalze zahlreicher anderer Verbindungen ein, wie Benzoylessigäther, Malonsäureäther, Benzoylaceton u. s. w.

Man erhält Salze, welche dieselben Reactionen zeigen, wie das Natriumsalz des Isonitramin-Acetessigäthers. Sie besitzen vor allem sämmtlich die Eigenschaft von Säuren, schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt zu werden.

Auch auf Monoketone wirkt Stickoxyd bei Gegenwart von Alkalien ein.

Leitet man das Gas in eine alkoholische mit alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat versetzte Lösung von Aceton, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus.

Löst man diesen in Wasser, so enthält die Lösung neben Essigsäure eine neue Säure, welche als Barytsalz ausgefällt werden kann.

Der Niederschlag des Baryumsalzes ist zuerst amorph, wird jedoch bald krystallinisch. Krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um, so erhält man stark glänzende, farblose Nadeln von der Zusammensetzung $H_2C(N_2O_2)_2Ba + 3\,H_2O$. Die dem Körper zu Grunde liegende Säure kann als Methylendiisonitramin bezeichnet werden.

Analyse: Ber. für $CH_2(N_2O_2)_2Ba + 3\,H_2O$.
Procente: C 3.69, H 2.46, N 17.23, Ba 42.15
Gef. » » 3.72, » 2.66, » 17.31, » 42.49.

Im Exsiccator verlieren die Krystalle ihren Glanz und enthalten dann 1 Mol. Wasser weniger.

Analyse: Ber. für $CH_2(N_2O_2)_2Ba + 2\,H_2O$.
Procente: C 3.91, H 1.95, N 18.24, Ba 44.62.
Gef. » » 3.80, » 2.46, » 18.21, » 44.32.

Beim Erhitzen auf 120 — 130° verliert die krystallisirte Verbindung das Krystallwasser vollständig.

Analyse: Ber. für 3 Moleküle.
Procente: H_2O 16.61.
Gef. » » 16.39, 16.42, 16.47.

---

[1]) Rec. trav. chim. 12, 330.

Die getrocknete Verbindung ist nach der Formel $CH_2(N_2O_2)_2Ba$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $CH_2(N_2O_2)_2Ba$.

Procente: C 4.43, H 0.74, N 20.66, Ba 50.55.

Gef. » » 4.50, » 1.28, » 20.69, » 50.29.

Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und wird auch von heissem Wasser nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Der Körper ist ziemlich explosiv; in wasserfreiem Zustande verpufft er beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung.

Uebergiesst man ihn mit Säuren, so wird er unter Gasentwicklung total zerstört. Unter den entweichenden Gasen befindet sich Stickoxyd. Auch Formaldehyd tritt als Zersetzungsproduct auf, was nach der Formel der Verbindung leicht verständlich ist.

Das Silbersalz der Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Silber.

Bezüglich der Entstehung des Körpers aus dem Aceton bleibt es zunächst unentschieden, wann die Abspaltung von Essigsäure erfolgt; ob bereits bei der Einwirkung des Stickoxyds, oder erst beim Auflösen des Reactionsproductes in Wasser.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3CO\,CH_3 + 4\,NO + 3\,NaOH$$
$$= CH_3COO\,Na + H_2C(N_2O_2Na)_2 + 2\,H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung und Auflösen des entstandenen Niederschlages in Wasser wird in ähnlicher Weise Benzoësäure neben Methylendiisonitramin erhalten.

Die vorstehend erwähnten neuen Verbindungen sollen nach allen Richtungen hin untersucht und die Einwirkung des Stickoxyds bei Gegenwart von Alkali auf Nitroparaffine, Sulfinsäuren, Phenole und Basen studirt werden.

284. H. v. Pechmann und L. Vanino: Darstellung von Acylsuperoxyden.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die bisher bekannten, als Säure- oder Acylsuperoxyde bezeichneten Säureester des Wasserstoffsuperoxydes sind vor 36 Jahren von Brodie entdeckt und durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden der Essig- und Benzoësäurereihe auf Baryumsuperoxyd erhalten