

Weise gegen Anilin und giebt die blaue Liebermann'sche Reaction; das Dinitrosonaphtalin wird mit concentrirter Schwefelsäure mit blassgelber Farbe gelöst und scheint weder gegen essigsäures Anilin noch Phenol und Schwefelsäure in erwünschter Weise zu reagiren. Es scheint demnach, dass die durch die Formel II ausgedrückte Constitution des neuen Körpers mehr Wahrscheinlichkeit habe. Die Verbindung stände dann zwischen den Nitro- und Azoxykörpern.

Ich gedenke auch andere Dioxime in ihrem Verhalten gegen verschiedene Oxydationsmittel zu untersuchen.

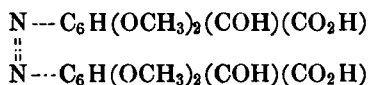
Berlin, Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

79. C. Liebermann: Ueber Azoopiansäure und einen neuen Indigoabkömmling.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Von der Nitroopiansäure hat ihr Entdecker Prinz ¹⁾ gezeigt, dass sie bei der Reduction mit Zinnchlorür nicht die erwartete Amidoopiansäure, sondern eine $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ zusammengesetzte Säure giebt, die er als Azoopiansäure bezeichnet und nach der Formel:



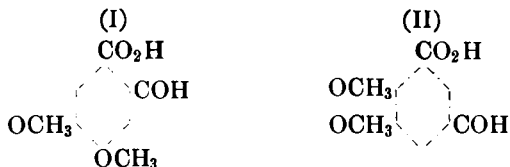
zusammengesetzt betrachtet. Allerdings stehen dieser Auffassung der Säure mehrfache Schwierigkeiten, auf welche auch Prinz aufmerksam macht, darin entgegen, dass die vermeintliche Azoopiansäure farblos ist, sich mit Zinnchlorür nicht weiter reduciren lässt, und beim Kochen mit Barytwasser in ein Baryumsalz übergeht, welches nach der annähernd stimmenden Analyse von Prinz als amidohemipiansaures Baryum anzusehen ist ²⁾.

Die hervorgehobenen Schwierigkeiten lassen sich nun aber sämmtlich leicht beheben, wenn man der sog. Azoopiansäure statt der von Prinz angenommenen die folgende Deutung giebt.

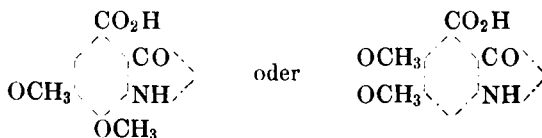
¹⁾ Journ. pr. Ch. [2], Bd. 24, S. 362.

²⁾ Die Angaben von Prinz kann ich bis auf kleine Differenzen in den Schmelzpunkten der Nitro- und Azoopiansäure als correct bestätigen.

Mag der Opiansäure die bisher meist angenommene (I) oder die von Wegscheider¹⁾ wahrscheinlicher gemachte Formel (II) zukommen:



so wird eine eintretende Nitrogruppe in Orthostellung zum Aldehydrest wenigstens treten können. Macht man zunächst diese Annahme, so läge in der Nitroopiansäure ein, beiläufig weiter substituierter, *o*-Nitrobenzaldehyd vor, welcher sich bei der Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung wie letzterer verhalten müsste. Da aber *o*-Nitrobenzaldehyd hierbei nach Friedländer und Henriques²⁾ Anthranil $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$, d. h. das Anhydrid der Anthranilsäure liefert, so müsste Nitroopiansäure danach »Dioxymethylanthranilcarbonsäure«, d. h. das innere Anhydrid der Amidohemipiansäure von der Formel:



liefern, was in der That mit der Zusammensetzung wie mit den Eigenschaften (Farblosigkeit, Nichtreducirbarkeit, Wasseraddition) der Azoopiansäure im besten Einklang steht.

Diese Verhältnisse der Azoopiansäure beabsichtige ich zwar ausführlicher zu untersuchen, doch lässt sich schon jetzt in sehr einfacher Weise zeigen, dass bei der Nitrirung der Opiansäure die Nitrogruppe wirklich in *o*-Stellung zur aldehydischen tritt. Die schöne Indigosynthese von Baeyer und Drewsen³⁾, bei welcher *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aceton condensirt wird, vollzieht sich nämlich in ganz analoger Weise mit der Nitroopiansäure und liefert ein neues Indigoderivat.

Zur Darstellung des letzteren wird Nitroopiansäure in möglichst wenig Aceton gelöst, der Ueberschuss an Aceton möglichst weggekocht, mit Wasser bis zur starken Trübung verdünnt und so viel 2procentige Natronlauge zugesetzt bis die erst gelbe Farbe grünroth wird. Nachdem noch einige Zeit auf 40—50° erwärmt worden, er-

¹⁾ Monatshefte III, 348; diese Berichte XV, 2256.

²⁾ Diese Berichte XV, 2105 und 2572.

³⁾ Diese Berichte XV, 2860.

füllt sich die Flüssigkeit mit grünen Flocken, welche unter dem Mikroskop als aus grünen Krystallfädchen bestehend erkannt werden. Da dieselben wohl noch ein schwer lösliches Natronsalz sind und daher nach dem Abfiltriren beim Auswaschen etwas in Lösung gehen, setzt man dem Waschwasser einige Tropfen Salzsäure zu. Die auf dem Filter bleibende Verbindung ist zweifellos ein Indigo, welcher die substituierenden Gruppen der Opiansäure enthält.

Für die Darstellung des Farbstoffs wendet man statt des Natrons besser Barytwasser an. Der Farbstoff fällt dann als grünes Baryumsalz. Auch mit Brenztraubensäure statt des Acetons erhält man den Farbstoff.

In Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton ist er selbst in der Siedhitze unlöslich, Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen schwach mit blaugrüner, Anilin und namentlich Phenol stärker mit grüner Farbe. In siedendem Wasser ist die Verbindung etwas, leicht schon in der Kälte bei Gegenwart von etwas Ammoniak (als Ammonsalz in Folge der vorhandenen Carboxylgruppe) mit blauer Farbe löslich, welche die Färbung und das Absorptionsspectrum (etwas nach E hin verbreitert) der Indigocarminlösung zeigt. Baryt- und Kalklösungen fällen den Farbstoff als grünflockiges Salz. Mineralsäure fällt den Farbstoff grün. Mit wenig Essigsäure angesäuerte Lösungen färben Wolle schön blau. Mit Zinkstaub und Alkali giebt der Farbstoff eine gelbe Küpe mit schönen blauen Küpenblumen; durch Luft wird sie in blauen Flocken, wohl des Zinksalzes, gefällt. Getrocknet bildet der Farbstoff eine blaugrüne Masse, welche beim trockenen Erhitzen einen dem Indigodampf ganz ähnlich gefärbten Dampf unter Zersetzung und Auftreten von Vanillegeruch giebt. Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit prachtvoll veilchenblauer Farbe, Wasser fällt ihn unverändert mit grüner Farbe, eine Sulfosäure scheint sich nicht zu bilden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt einen scharfen Absorptionsstreifen von D bis F.

Bisher habe ich nur eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Farbstoffs ausgeführt, nach welcher er die erwartete Zusammensetzung einer Tetramethoxylindigdicarbonsäure besitzt.

	Gefunden	Ber. f. $C_{16}H_4(OCH_3)_4(CO_2H)_2N_2O_2$
C	56.87	56.17 pCt.
H	4.28	3.83 „

Ich werde den Farbstoff weiter untersuchen und hoffe auch die bisher noch mangelhafte Ausbeute zu verbessern.

Wie Nitroopiansäure verhält sich auch der Nitroopiansäureäther gegen alkalische Acetonlösung.

Da die Nitroopiensäure sich leicht in genügender Menge beschaffen lässt, so beabsichtige ich an ihr einige der interessanten Reactionen, auf welche ihre Constitution als *o*-Nitrobenzaldehydderivat hinweist, eingehender zu untersuchen.

Organ. Laboratorium der tech. Hochschule zu Berlin.

80. Ferd. Tiemann: Ueber einige Reductionsproducte aromatischer Aldehyde.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei Versuchen, den Glucosylaldehyd durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in ein wohl charakterisirtes Alkoholglucosid überzuführen, gestossen bin¹⁾, haben mich veranlasst, andere Methoden zur Umwandlung von Aldehyden in Alkohole auf ihre allgemeinere Anwendbarkeit zu prüfen. Bei dieser Gelegenheit habe ich neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich alsbald mittheile, weil dadurch eine bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung ergänzt, bezw. eines ihrer Ergebnisse berichtet wird.

H. Herzfeld²⁾ hat dargethan, dass bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf *p*-Oxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Di-*p*-oxyhydrobenzoïn, $\text{HO} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{4}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \overset{1}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{4}{\text{OH}}$, welches ein aus alkalischen Flüssigkeiten gut krystallisirendes Natriumsalz bildet und daher leicht im reinen Zustande zu gewinnen ist, eine in Wasser leichter lösliche, daraus schwierig krystallisirende, bei 197.5° schmelzende Verbindung entsteht; er hat die letztere auf Grund der bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Zahlen als *p*-Oxybenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\overset{1}{\text{CH}_2\text{OH}})(\overset{4}{\text{OH}})$, angesprochen.

Der *o*-Oxybenzylalkohol schmilzt bei 82° und der *m*-Oxybenzylalkohol bei 67°. Der oben angeführte Schmelzpunkt des *p*-Oxybenzylalkohols erscheint auffallend hoch, wenn man ihn mit den Schmelzpunkten seiner beiden Isomeren vergleicht und wenn man fernerhin erwägt, dass der methyilirte *p*-Oxybenzylalkohol, der Anisalkohol,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3489.

²⁾ Diese Berichte X, 1267.