

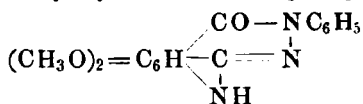
477. C. Liebermann: Ueber Opiansäurederivate.

[Theilweise vorgetragen in der Sitzung am 24. Mai vom Verfasser.]

(Eingegangen am 2. August.)

Mit Rücksicht darauf, dass bisher nur äusserst wenige aromatische *o*-Aldehydsäuren genauer erforscht sind, habe ich die in diesen Berichten XIX, S. 351 und 763 begonnene Untersuchung der Opiansäure und ihrer Abkömmlinge weiter fortgesetzt.

Amidohemipinphenylhydrazid (Azoopianphenylhydrazid),



Aus Azoopiansäure¹⁾ bildet sich das zugehörige Phenylhydrazinderivat weitaus schwieriger als die entsprechenden Verbindungen aus Opian- und Nitroopiansäure, und die Ausbeute ist weniger befriedigend, da ein Theil der Azoopiansäure unverändert bleibt.

Zur Darstellung werden 10 Theile Anhydro-*o*-amidohemipinsäure (Azoopiansäure) in 30—40 Theilen Alkohol suspendirt und mit einer Lösung von 7 Theilen salzsauren Phenylhydrazins und 10 Theilen krystallisirten Natriumacetats, die in 80—100 Theilen Wasser gelöst sind, versetzt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler erscheint die Flüssigkeit braun und setzt beim Stehen bis zum folgenden Tage in etwas Harz eingebettete Krystalle ab. Letztere stellen aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind oder auch aus Benzol umkrystallisirt kleine, honiggelbe, glasglänzende, sehr flächenreiche Krystalle dar. Hr. Dr. Fock hat die Güte gehabt, letztere von Hrn. Münzing messen zu lassen, welcher darüber Folgendes mittheilt:

Tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.5947.$$

Sehr kleine, glänzende Pyramiden.

¹⁾ Nachdem ich zuerst (l. c.) die Ansicht ausgesprochen und begründet habe, dass die sogenannte Azoopiansäure von Prinz Anhydro-*o*-amidohemipinsäure sei, und diese Ansicht durch die Untersuchung von Grüne (siehe unter den folgenden Abhandlungen) volle Bestätigung gefunden hat, habe ich, soweit es das Verständniss zulies, im Obigen den älteren Namen durch die richtigere Bezeichnung ersetzt. Die reine Azoopiansäure (gef. 53.90 pCt. Kohlenstoff und 4.29 pCt. Wasserstoff, ber. 53.81 pCt. Kohlenstoff und 4.04 pCt. Wasserstoff) schmilzt übrigens nicht, wie Prinz angiebt, bei 184°, sondern bei 200° unter Zersetzung.

Beobachtete Formen: $o = P(111)$, $a = \infty P\infty(100)$, an einzelnen Krystallen wurde auch $c = OP(001)$ beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$= 54^\circ 9'$	—
$o : o = 111 : 11\bar{1}$	$= 99^\circ 45'$	$99^\circ 34'$
$o : a = 111 : 100$	$= 62^\circ 48'$	$62^\circ 55'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

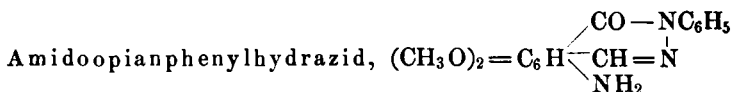
Nähere optische Untersuchung wegen der Kleinheit der Krystalle nicht ausführbar.

Die Ausbeute betrug nur ca. 25 pCt. der theoretischen.

Ein Theil der angewendeten Anhydroamidohepaminsäure lässt sich aus den ersten wässrig alkoholischen Mutterlaugen durch Verjagen des Alkohols und Zusatz von Salzsäure zurückgewinnen.

Die Substanz schmilzt bei 222° ; in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure löst sie sich auf, fällt aber bei Wasserzusatz nicht wieder aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$
C	64.78	65.08 pCt.
H	5.16	4.41 »
N	14.53	14.25 »

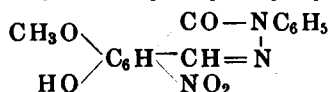


wird durch Reduction des entsprechenden, früher beschriebenen Nitroopiazids mit Zinn und rauchender Salzsäure erhalten, wobei man, durch zeitweises Abkühlen des Gefäßes Sorge trägt, dass die durch Erwärmen eingeleitete Reaction nicht allzu heftig wird. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wird am Bunsen'schen Ventil eingekocht und giebt beim Stehen oder Abdampfen farblose, glänzende Nadeln des salzsauren Salzes. Beim Auswaschen werden die letzteren indess durch Salzsäureverlust undurchsichtig und unlöslich, weshalb von ihrer Analyse abgesehen wurde. Aus der nicht zu verdünnten Lösung des Salzes fällt auf Ammonzusatz die Base in gelblichen Flöcken aus, die sich an der Luft leicht grünlich färben. Aus Alkohol, worin die Base leicht löslich ist, durch vorsichtigen Wasserzusatz umkrystallisirt, erscheint sie in feinen Nadelchen von unscharfem Schmelzpunkte ($137-143^\circ$).

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_3$
C	65.15	64.65 pCt.
H	5.49	5.05 »
N	14.41	14.14 »

Unter dem Mikroskop erschien die Substanz nicht ganz einheitlich. Neben den rosettenartig gruppirten Nadeln der Verbindung waren glänzende, flächenreiche Krystalle sichtbar, die an ihrer charakteristischen Form leicht als das vorhin beschriebene Amidohemipinphenylhydrazid erkannt werden konnten. Offenbar geht das Amidoopianphenylhydrazid durch Oxydation an der Luft zum Theil in die erstere Verbindung über, welche nur zwei Wasserstoffatome weniger enthält. So wurden auch hübsche Krystalle von Amidohemipinphenylhydrazid gefunden, als die entzinnte Lösung des salzsauren Amidoopianphenylhydrazids zufällig einige Tage an der Luft stehen geblieben war.

Normethylnitroopianphenylhydrazid,



Eigenthümlich verhält sich das früher beschriebene Nitroopianphenylhydrazid, wenn man seine alkoholische Lösung kurze Zeit mit alkoholischem Kali kocht. Schon nach einigen Minuten wird die Lösung dunkelbraun und scheidet dann plötzlich ein Kalisalz als schön orangegefärbte Gallerte ab, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich mit diesem Mittel sogar auswaschen lässt, während Wasser es sehr leicht löst. Aus dem in Alkohol suspendirten Kalisalz fällt Salzsäure eine eigelbe Säure, welche in etwas Eisessig gelöst, durch Zusatz von Alkohol zum Auskrystallisiren gebracht wird, wobei sie sich in charakteristischen glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen absetzt, die bei 191° schmelzen. Die Verbindung ist aus dem Nitroopianphenylhydrazid dadurch entstanden, dass eins der Oxymethyle durch Abspaltung der Methylgruppe zu Hydroxyl verseift worden ist, wie dies auch für die Opiansäure selbst und viele ihrer Derivate bei verschiedenen Reactionen bekannt ist¹⁾.

Es ist das der Carbonylgruppe benachbarte Oxymethyl, welches hierbei Methyl verliert. Die Verbindung konnte leicht mit dem Normethylnitroopianphenylhydrazid identificirt werden, welches Hr. Elbel (siehe unter den folgenden Abhandlungen) aus Normethylnitroopiansäure mittelst Phenylhydrazins erhielt.

	Gefunden	Berechnet
C	57.42	57.50 pCt.
H	3.97	3.51 >

¹⁾ Nitroopiansäure gab in ähnlicher Weise mit Kali behandelt eine durch Salzsäure in schillernden gelben Blättchen fällbare Säure, deren Analyse auf Nornitroopiansäure stimmte. Die Substanz ist schwer ganz rein zu erhalten.

Das Kalisalz, $C_6H(OCH_3)(OK)(NO_2)$ $\begin{matrix} CO-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH=N \end{matrix}$ welches

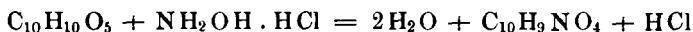
beim Trocknen auf 105° ein karminrothes Pulver darstellt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	10.93	11.11 pCt.

Opianoximanhydrid (Hemipinimid). Wenn Opiansäure (1 Molekül) in ihrem 9fachen Gewicht 80procentigen Alkohols gelöst, mit etwas mehr als 1 Molekül ($1\frac{1}{4}$ Molekül) salzsauren Hydroxylamins 2—3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht wird, so beginnen schon während des Kochens nach einiger Zeit weisse, schön seideglänzende Nadeln sich auszuschcheiden, die sich bis zum Breigwerden des Kolbeninhalts vermehren, der beim Erkalten fast ganz erstarrt. Nach dem Abfiltriren kann man durch Zusatz von etwa noch $\frac{1}{4}$ Mal Hydroxylaminsalz zur Mutterlauge und Weiterkochen der Letzteren einen neuen Anschuss in geringerer Menge und ebenso einen dritten hervorrufen, doch beträgt die Gesamtausbeute nicht über 70 pCt. der theoretischen. In den Mutterlauen findet man neben etwas unverändertem salzsaurem Hydroxylamin und Opiansäure hauptsächlich Hemipinsäure. Die Krystalle des gebildeten Oxims, welches ich aus weiter unten anzuführenden Gründen als Hemipinimid bezeichne, werden mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol oder aus eisessigsaurer Lösung durch Wasserzusatz umkrystallisirt und bilden dann lange, äusserst feine, farblose Nadeln, welche bei $228-230^\circ$ schmelzen. Ihre alkoholische und namentlich auch die nur Spuren Substanz enthaltende, kalte, wässrige Lösung fluorescirt schön blau.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_9NO_4$
C	57.60	57.97 pCt.
H	4.55	4.34 »
N	7.00	6.76 »

Die Verbindung ist demnach nach der Gleichung:



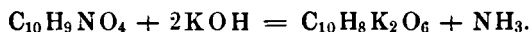
aus gleichen Molekülen Opiansäure und Hydroxylamin durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden.

Nimmt man an, dass hierbei wie bei der Wirkung anderer Aldehyde auf Hydroxylamin in erster Linie die nicht fassbare Opianoximsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2-N-OH \end{matrix}$ entsteht, so condensirt sich diese in Folge der *o*-Stellung der Carboxyl- und aldehydischen Gruppe sofort unter Austritt eines zweiten Wassermoleküls weiter.

Die Verbindung ist in kochendem Wasser löslich und lässt sich unverändert aus demselben umkrystallisiren. Sie ist unzersetzt in Nadeln sublimirbar. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit

gelber Farbe und lässt sich damit längere Zeit im Wasserbade erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Ebenso verträgt sie das Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig. Gegenüber den schwachen Basen besitzt sie keine Säurenatur, da sie von Ammoniak und von Natriumcarbonat in der Kälte nicht gelöst wird. Von kaltem Barytwasser wird sie zwar gelöst, aber durch Kohlensäure grösstentheils unverändert wieder ausgefällt. Ammoniak löst sie beim Kochen, aber wohl nicht anders als Wasser, da beim Erkalten die Substanz wieder unverändert auskrystallisirt. Kaustische Alkalien lösen dagegen die Verbindung schon in der Kälte mit gelber Farbe, die aber nach wenigen Minuten verschwindet; nach kurzer Zeit wird aus dieser Lösung durch Mineralsäure noch unverändertes Anhydrid gefällt, nach einem Tage ist die Verbindung aber verändert und fällt nun auf Säurezusatz nicht mehr aus. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich lebhaft Ammoniak, indem die Verbindung glatt in dieses und Hemipinsäure zerfällt.

Die Ausbeute ist hierbei so gut wie quantitativ gemäss der Gleichung:



Die aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelte Hemipinsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 180—181° und wurde noch weiter durch ihr beim Erhitzen entstehendes Anhydrid, ihre Blei- und Silberfällung und die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$
C	52.93	53.09 pCt.
H	4.60	4.62 »

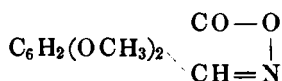
sowie durch diejenige ihres Silbersalzes:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_6$
Ag	48.94	49.09 pCt.

identificirt.

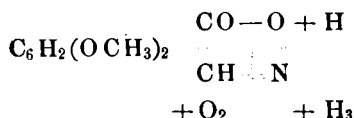
Für die aus Opiansäure und Hydroxylamin entstandene Verbindung lassen sich ihrer Entstehungsweise nach verschiedene Formeln ableiten, je nachdem man den Austritt des zweiten Wassermoleküls aus der wohl als in erster Phase gebildet anzunehmenden, aber allerdings nicht erhaltenen Opianoximsäure auffasst.

Ursprünglich war ich sehr geneigt, die Verbindung als ein eigenthümliches inneres Anhydrid der Opianoximsäure von der Constitution:



anzusprechen, da die sämmtlichen oben mitgetheilten Eigenschaften: die Nichtverbindbarkeit mit Ammoniak und Soda, die Salzbildung mit Alkali, und auch die Zerlegung in Hemipinsäure und Ammoniak, die

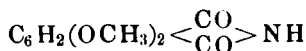
letztere, wenn man die Wasseraufnahme in folgender Richtung eintretend annimmt:



in dieser Formel eine leichte Erklärung und einen geeigneten Ausdruck finden.

Man könnte die Verbindung aber auch für das Halbnitril der Hemipinsäure: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CN} \end{array}$ halten, wobei dann der Wasseraustritt aus der hypothetischen Opianoximsäure seitens des Oximhydroxyls und des Wasserstoffes des Aldehydrestes stattgefunden hätte. So sehr diese Formulierung nun aber auch dem quantitativen Zerfall in Hemipinsäure und Ammoniak als der gewöhnlichen Reaction derartiger Nitrile entspricht, so stehen ihrer Annahme doch andere Eigenschaften der Verbindung entgegen, namentlich die Unlöslichkeit in Ammon und Sodalösung, mit welchen doch eine, die freie Carboxylgruppe enthaltende Substanz sich unmittelbar verbinden sollte. Gegen die Auffassung als Halbnitril spricht auch die verhältnismässig große Beständigkeit der Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure, mit der man sie selbst im Wasserbade längere Zeit ohne Veränderung erhitzen kann.

Es ist mir nun aber gelungen nachzuweisen, dass der obigen Verbindung keine der beiden vorgenannten Formeln zukommt, sondern dass sie das den beiden genannten metamere Hemipinimid



darstellt.

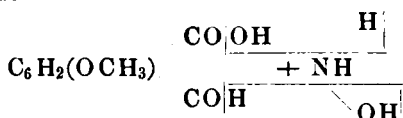
Letztere Verbindung ist bisher unbekannt geblieben und ich habe sie daher zum Vergleich auf dem üblichen Wege der Bildung derartiger Imide, nämlich durch Erhitzen von hemipiansäurem Ammoniak darzustellen versucht.

Hemipinsäure wurde zu diesem Behuf mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft und die resultirende Masse im Kölbchen über freier Flamme erhitzt, bis das von entweichendem Ammoniak und Wasser herrührende heftige Schäumen nachlässt und die gelblich gewordene Masse ruhig fliesst. Diese wurde dann zuerst aus Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisirt. Die so in prachtvollen Nadeln erhaltene Substanz erwies sich in jeder Hinsicht mit dem aus Opianoximsäure und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper identisch.

Zum Ueberfluss wurde die Identität noch durch eine Analyse der auf letzterem Wege erhaltenen Verbindung bestätigt, welche scharf stimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	58.05	57.97 pCt.
H	4.53	4.35 »

Da eine directe Bildung des Hemipinimids aus Opiansäure und Hydroxylamin, wenigstens so lange man die bisher übliche Formel der Imide zweibasischer Säuren beibehält, nur etwa nach folgendem Schema stattfinden könnte:



wobei die Reaction des Hydroxylamins ganz abweichend von seiner sonstigen gegen Aldehyde verlaufen würde, die Entstehung von Hemipinsäureimid aus zuerst gebildeter Opianoximsäure aber nur durch eine Umlagerung erklärbar ist, so schien es mir erwünscht, zunächst entscheidend nachzuweisen, dass bei der Bildung des Hemipinimids aus hemipinsäurem Ammon nicht etwa eine Umlagerung in eine der oben besprochenen Formeln stattfindet, sondern dass das Hemipinimid dem Phtalimid vollständig analog sei.

Schon die früher bei der Beschreibung des Hemipinimids aus Opiansäure und Hydroxylamin angeführten äusseren Eigenschaften sind denen des Phtalimids durchaus analog. Hemipinimid schmilzt bei 228—230°; der Schmelzpunkt des Phtalimids wird meist zu 226—229⁰¹⁾ angegeben und wurde von mir bei 232° gefunden.

Phtalimid wie Hemipinimid sind unzersetzt sublimirbar, krystallisiren aus siedendem Wasser in Nadeln, sind in Alkali löslich und geben mit alkoholischem Kali eine in Alkohol lösliche Kaliumimidverbindung, deren kalte wässrige Lösung mit Silbernitrat eine weisse Fällung der Silberimidverbindung giebt. Die hierhergehörigen bisher unbekanntenen Derivate des Hemipinimids sind hierunter beschrieben. Nur in dem einen Punkt unterscheiden sich die beiden Imide, dass die Lösungen des Hemipinimids eine ausgezeichnete Fluorescenz zeigen, die denen des Phtalimids abgeht, und die daher erst durch den Zutritt der beiden Oxymethylgruppen bedingt wird, welche im Hemipinimid für zwei Wasserstoffatome des Phtalimids stehen.

Hemipinimidkalium, C₁₀H₈O₄.NK. Zu seiner Darstellung reibt man Hemipinimid mit kaltem alkoholischem Kali an, wobei das Imid zuerst erweicht und in Lösung geht, um bald darauf auf dem alkoholischen Kali zu einem Brei der weissen Kaliumverbindung zu erstarren. Diese löst sich in kaltem absolutem Alkohol fast gar nicht,

¹⁾ Sandmeyer (diese Berichte XVIII, 1499) giebt 227°, Cohn (Ann. d. Chem. Bd. 205, S. 301) 238° an.

so dass sie damit ausgewaschen werden kann, wobei sie krystallinisch wird.

Hemipinimidsilber, $C_{10}H_8O_4NAg$. Hemipinimidkalium löst sich in kaltem Wasser spielend auf. Silberlösung fällt einen ziemlich lichtbeständigen, weissen, auch in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.68	34.40 pCt.

Um den chemischen Charakter des Hemipinimids noch besser zu fixiren, wurde die Darstellung des Hemipinäthylimids auf den beiden theoretisch angezeigten Wegen versucht.

Hemipinäthylimid, $C_{10}H_8O_4 \cdot NC_2H_5$. Trockenes Hemipinimidkalium wurde in der von Graebe¹⁾ für die Darstellung von Phtaläthylimid angegebenen Weise mit Jodäthyl im Rohr 1 Stunde auf 150^0 erhitzt. Die Umsetzung war vollständig. Das Product aus siedendem Wasser umkrystallisirt, erschien in schönen farblosen Nadeln, welche denen des Hemipinimids durchaus glichen, und deren Lösung dieselbe schöne Fluorescenz wie jene zeigten. Der Schmelzpunkt liegt aber, im Gegensatz zu dem hohen des Phtalimids, schon bei $96-98^0$ und diese Schmelzpunktserniedrigung durch Eintritt des Aethyls ist wieder ganz analog derjenigen zwischen Phtalimid und Phtaläthylimid, welches letzteres bei $78-79^0$ schmilzt. — Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Benzol äusserst leicht löslich, aus den beiden ersteren schießt sie bei Wasserzusatz, aus dem letzteren beim Verdunsten oder bei Ligroinzusatz in schönen Nadeln an.

Dass das Aethyl hier einen Imidwasserstoff ersetzt, wurde dadurch erwiesen, dass dieselbe Verbindung auch aus hemipinsaurem Aethylamin, einer in schönen gelblichen Nadeln krystallisirenden, sehr leicht löslichen Verbindung erhalten wurde. Wird die letztere trocken erhitzt, so verhält sie sich dem hemipinsauren Ammon ganz analog. Auch hier ist die Ausbeute an Hemipinäthylimid fast quantitativ. Die Identität war in allen Eigenschaften zweifellos. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	61.41	61.28 pCt.
H	5.75	5.53 »

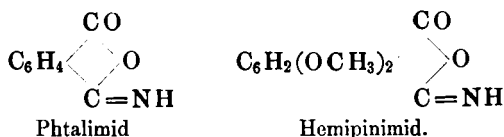
Das Vorstehende beweist unzweideutig, dass das Product aus Opiansäure und Hydroxylamin Hemipinimid ist und dass letzteres dem Phtalimid analog ist und eine Imidgruppe enthält.

Wenn nun die Bildung eines Hemipinimids $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ bei dieser Reaction auch nur durch eine Umlagerung erfolgen kann,

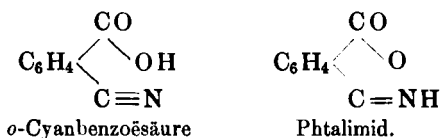
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1174.

so ist sie doch aus dem Grunde von hohem Interesse, weil sie an neuerdings in der Phtalsäurereihe gemachten Beobachtungen ihre volle Analogie findet. Es muss hierfür nochmals darauf hingewiesen werden, dass die als Hemipinimid erkannte Verbindung, wie oben ausgeführt, ihrer Entstehungsweise nach auch das Halbnitril der Hemipinsäure, d. h. das Derivat einer *o*-Cyanbenzoësäure (Halbnitril der Phtalsäure) hätte sein können. Nun hat Sandmeyer¹⁾ gezeigt und Tiemann²⁾ und Müller bestätigt, dass die *o*-Cyanbenzoësäure, welche nach Sandmeyer's Reaction aus *o*-Amidobenzoësäure entstehen sollte, nicht erhalten wird, weil sie sich während der Reaction in Phtalimid umlagert.

Diese Umlagerung hat Sandmeyer zwar unter Annahme der üblichen Formel des Phtalimids $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \diagup \\ O \\ \diagup \diagdown \\ C=NH \end{matrix}$ zu erklären versucht, doch, wie mir scheint, etwas gezwungen. Viel einfacher dürfte es sein, die Formel des Phtalimids (und entsprechend des Hemipinimids) in folgender Weise anzunehmen:



Mit dieser Formel, welche auch schon Graebe (l. c.) als möglich angedeutet hat, stimmt das gesammte Verhalten des Phtalimids mindestens ebensogut wie mit der älteren Formel überein. Sie hat zudem den Vortheil, die Bildung des Phtalimids aus Phtalylchlorid besser zu erklären sowie die Umlagerung der *o*-Cyanbenzoësäure zu Phtalimid, welche sich dann auf eine blosse Verschiebung des Carboxylwasserstoffs an den *o*-Nitrilstickstoff beschränkt:



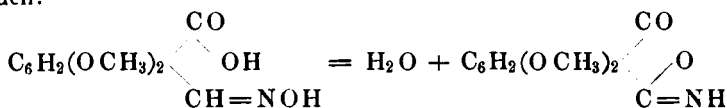
Diese Formel der Phtalimidgruppe hat auch den Vortheil, dass es dann stets dasselbe Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids ist, welches sowohl bei der Bildung des Phtalylchlorids als des Phtalimids oder der Phtaleïne in Reaction tritt.

Nimmt man diese Formel des Phtalimids an, so wird auch die Bildung des Hemipinimids aus Opianensäure und Hydroxylamin viel verständlicher. Aus der hypothetischen Opianoximsäure braucht dann

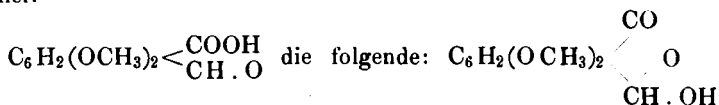
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1499.

²⁾ Diese Berichte XIX, S. 1478 u. 1498.

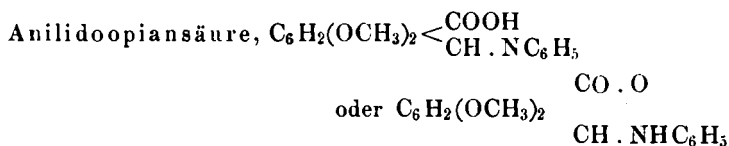
der Austritt der zweiten Wassermolekel nur folgendermassen stattzufinden:



Die aus Vorstehendem sich ergebenden fortwährenden gegenseitigen Einwirkungen der Orthosubstituenten in der Opiansäure, regten von neuem den bereits früher von mir geäusserten Gedanken an, ob dieser Säure als Orthoaldehydsäure nicht vielleicht statt der Formel:



beizulegen sei. Aus diesem Grunde habe ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. Kleemann (siehe d. folg. Abhandlung) die Opiansäure namentlich in ihren aldehydischen Reactionen eingehend weiter verfolgt. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint bald die eine bald die andere dieser Formeln dem Verhalten der Opiansäure besser zu entsprechen, doch ist eine endgültige Entscheidung zwischen beiden vorderhand noch nicht möglich. Es bleibt daher in dieser Hinsicht bisweilen die Wahl zwischen mehreren Formeln. Das thatsächliche Material lasse ich hier folgen:



Diese Verbindung entsteht bei etwa 10 Minuten langem Kochen gleicher Gewichte Opiansäure und Anilin in ihrem 10—15fachen Gewicht Eisessig. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu schönen, weissen Blättchen, welche mit Wasser gewaschen und durch Fällen ihrer Benzollösung mit Aether umkrystallisirt werden. Die Verbindung schmilzt bei 186—187°.

	Gefunden	Berechnet
C	67.58	67.37 pCt.
H	5.31	5.26 »

Die Verbindung ist in kaltem Ammoniak, Sodalösung und sehr verdünntem Alkali unlöslich, was der zweitangeführten Formel entsprechender scheint. Von Alkali stärkerer Concentration wird sie aber gelöst und aus dieser Lösung durch einen grossen Alkaliüberschuss in Form eines öligen Kalisalzes gefällt. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure nach kurzem Stehen die unveränderte Substanz,

nach einiger Zeit oder nach dem Lösen in warmem Kali, kohlen-saurem Kali oder Ammon erweist sie sich aber zu Opiansäure und Anilin zerfallen. Verdünnte Salzsäure löst Anilidopiansäure nicht, stärkere fällt zuerst ein gelbliches Salz, und löst dann die Verbindung auf, welche dabei in ihre Bestandtheile Opiansäure und Anilin zerfällt.

Anilidonitroopiansäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)(CH = NC_6H_5)$. Zur siedenden Lösung von Nitroopiansäure in Eisessig wird das gleiche Gewicht Anilin gegeben und nur noch wenige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen fällt man die Verbindung durch Einrühren in Wasser, trocknet und fällt sie aus der Lösung in Benzol mittelst Ligroin aus. Sie bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$
C	57.97	58.18 pCt.
H	4.61	4.24 »
N	8.78	8.48 »

Aus Benzol krystallisirt sie in gelben Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten, das beim Erwärmen unter Matt- und Hellerwerden der Krystalle entweicht.

In Alkali erscheint die Verbindung auf den ersten Augenblick unlöslich. Diese Erscheinung rührt aber nur von der Bildung eines schwer löslichen Kalisalzes her, da die Substanz bei Zusatz von Wasser sogleich in Lösung geht.

Das Kalisalz, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2K)(CH = NC_6H_5)$, fällt aus der verdünnten Lösung durch Alkaliüberschuss in gelben Blättchen aus, die auf Porzellan abgesaugt und bei 105° getrocknet die obige Zusammensetzung des normalen Salzes zeigen.

	Gefunden	Berechnet	
K	10.49	10.36	10.59 pCt.

Durch Säuren wird unveränderte Anilidonitroopiansäure gefällt.

Hier mögen noch einige nebenbei gemachte Beobachtungen Platz finden.

Nitrohemipinsäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$. Diese Säure vermochte Prinz ¹⁾ nicht bei directer Oxydation der Nitroopiansäure zu erhalten. Ich fand, dass sie sehr leicht mit quantitativer Ausbeute (73 pCt. Nitrohemipinsäure nebst 26 pCt. zurückgewonnener Nitroopiansäure) entsteht, wenn man Nitroopiansäure mit ihrem 4fachen Gewicht abgeblasener rauchender Salpetersäure etwa 1 Stunde am aufsteigenden Kühler kocht. Sie schmilzt bei 166° (nicht 155°) unter Zersetzung, und hat im übrigen die von Prinz angegebenen Eigen-

¹⁾ Journ. pr. Chem. [2], 24, 361.

schaften. Beim Trocknen auf 120° ist sie wasserfrei (Prinz trocknete nur bei 105° und nimmt $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser an).

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_9(NO_2)O_6$
C	44.67	—	44.28 pCt.
H	3.64	—	3.32 »
N	5.18	5.34	5.16 »

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt trockene Nitrohemipinsäure lebhaft Wasser und geht in eine aus Benzol und Aether in gelblichen Säulen anschliessende Verbindung, wahrscheinlich das Anhydrid, über. Bei noch höherer Temperatur giebt sie auch noch Kohlensäure ab, wobei aber auch gleichzeitig Bräunung der Substanz unter tiefergehender Zersetzung erfolgt.

Opiansäureanhydrid, $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)CO.O.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.COH$. Wöhler fand zuerst, dass Opiansäure beim Ueber-schmelzen in eine porzellanartig erstarrende Masse übergeht, welche in Wasser, Alkohol und selbst in Alkali unlöslich ist, und dieselbe Zusammensetzung wie Opiansäure haben sollte.

Wegscheider¹⁾ beschreibt die Verbindung als Triopianid von neuem und giebt ihr die Formel $C_{30}H_{26}O_{14}$, entstanden aus 3 Mol. Opiansäure, welche 1 Mol. Wasser verloren haben.

Ich habe die Verbindung durch 2stündiges Erhitzen von Opiansäure im trockenen Luftstrom bei 160° dargestellt, und durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig unter Wasserzusatz in hübschen unscharf bei $223-225^{\circ}$ schmelzenden Nadeln erhalten, die besonders gut aus heissem Aceton krystallisiren und dann den Schmelzpunkt scharf bei 234° zeigen. In den Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen stimmt die Verbindung mit den darüber von Wegscheider gemachten Angaben überein, und auch seine Schmelzpunktsangabe ($225-227^{\circ}$) stimmt für die nicht aus Aceton krystallisirte Substanz. Bei der Analyse erhielt ich aber andere Zahlen als Wegscheider, welche zu einem Anhydrid führen, das aus 2 Mol. Opiansäure minus 1 Mol. Wasser entstanden ist. Die Analysensubstanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{18}O_9$
C	59.27	59.42	59.70 pCt.
H	4.63	4.54	4.47 »

Der Versuch, das beim Erhitzen aus der Opiansäure austretende Wasser direct quantitativ zu bestimmen, lieferte stets aus dem Grunde etwas zu niedrige Zahlen, weil immer ein Theil der Opiansäure unverwandelt bleibt.

Durch Kochen mit Alkalien geht das Anhydrid allmählich unter vollständiger Umwandlung in Opiansäure in Lösung. Concentrirte

¹⁾ Monatsh. Bd. IV, S. 262.

Schwefelsäure löst das Anhydrid schon in der Kälte; nach dem Ein-giessen in Wasser findet man es gänzlich in Opiansäure zurückver-wandelt. Mit starker Salpetersäure geht das Anhydrid glatt in die gewöhnliche Nitroopiansäure über.

Das Chlorid der Opiansäure durch Behandeln derselben mit Phos-phorsuperchlorid zu erhalten, gelang Prinz nicht. Auch ich konnte diese Verbindung nicht fassen, als ich eine Mischung von gleichen Molekülen Opiansäure und Phosphorsuperchlorid in Phosphorox-y-chlorid erwärmte, und nach Beendigung der Reaction in Lignoïn goss. Der ausfallende weisse Niederschlag, in Xylol gelöst und von neuem mit Lignoïn gefällt, zeigte zwar zunächst einen niedrigen Schmelz-punkt (c. 92°) und enthielt Chlor, verlor dasselbe aber sehr bald selbst im Luftpumpenexsiccator vollständig, und erwies sich dann als das vor-stehend beschriebene Anhydrid, das hier sofort einen scharfen Schmelzpunkt bei 234° zeigte und bei der Analyse ergab:

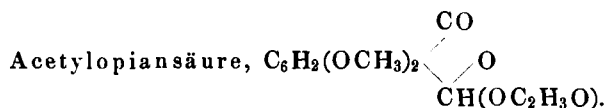
	Gefunden	Berechnet
C	59.49	59.70 pCt.
H	4.58	4.47 »

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

478. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber Opiansäure-derivate.

(Eingegangen am 11. August.)

Bei Versuchen, den Aldehydrest der Opiansäure in den Acryl-säurerest —CH=CH—CO₂H umzuwandeln, sind wir auf eigenthüm-liche Verhältnisse gestossen, über welche wir nachstehend berichten wollen.



Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Theil Opiansäure mit 1 Theil entwässerten Natriumacetats und 4—5 Theilen Essigsäureanhydrid scheiden sich schon während des Erhitzens allmählich blättrige Kry-stalle aus der ursprünglich flüssigen Mischung aus. Nach dem Er-kalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch 24stündiges Stehen mit kaltem Wasser fortgenommen, und die zurückbleibende