

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:

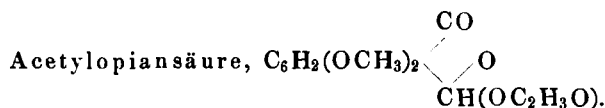
	Gefunden	Berechnet
C	59.49	59.70 pCt.
H	4.58	4.47 »

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

Verbindung aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei sie sich in bei 120—121° schmelzenden Nadeln ausscheidet.

	Gefunden	Berechnet
C	56.71	57.14 pCt.
H	4.95	4.77 »

Der Verbindung fehlt der Säurecharakter, sie löst sich in der Kälte, wenigstens nicht sogleich, weder in Ammon und kohlensaurem noch selbst kaustischem Alkali auf. Beim Kochen mit denselben Reagentien zerfällt sie jedoch in Opiansäure und Essigsäure.

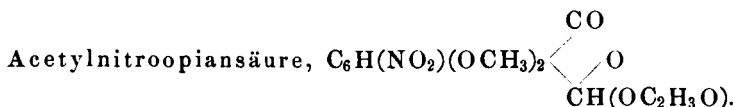
Nach Zusammensetzung und Entstehungsweise könnte man diese Substanz wohl für ein gemischtes Anhydrid, Opianessigsäureanhydrid $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)(CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)$ ansehen. Die Beständigkeit dieser und der folgenden analogen Verbindungen beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser macht aber diese Auffassung weniger wahrscheinlich als die durch die Ueberschrift bereits angedeutete.

Es scheint uns nämlich sehr wohl möglich, dass die Opiansäure in ihren Reactionen nicht nur als *o*-Aldehydcarbonsäure $\begin{matrix} & COOH \\ & \diagdown \\ C \cdot O \cdot H \\ & \diagup \\ & CO \end{matrix}$, son-

dern bisweilen auch als isomeres inneres Anhydrid $\begin{matrix} & O \\ & \diagdown \\ & \diagup \\ CH(OH) \end{matrix}$ dürfte

reagiren können, wodurch sich dann in der Verbindung ein durch Säureradicale ersetzbarer Wasserstoff und der Charakter der Verbindung als eines Lactons ergeben würde. Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, scheint uns indessen bisher verfrüht.

Opiansäureäther, an Stelle der Opiansäure angewendet, reagirt unter den obigen Verhältnissen nicht, doch steht dies Verhalten mit beiden Formeln im Einklang.

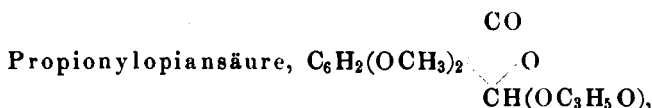


Nitroopiansäure geht bei der entsprechenden Behandlung mit essigsäurem Natron und Essigsäureanhydrid in eine gelbe Verbindung über, die zuerst aus siedendem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Von Sodalösung wird sie in der Kälte nicht gelöst, beim Kochen aber in Essigsäure und Nitroopiansäure zerlegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_8$
C	48.40	48.48 pCt.
H	4.02	3.71 »
N	5.30	4.72 »

Nitroopiansäureäthylester zeigt die Reaction nicht.

Da die für die Acetylverbindungen sich ergebenden Zahlen, namentlich für die nitrofreie Säure, denen der Ausgangssubstanz sehr nahe liegen, wurden ferner noch die Propionylverbindungen untersucht.



in analoger Weise dargestellt, bildet schöne Nadeln, die bei 111° schmelzen, und verhält sich wie die vorhergehenden Verbindungen.

	Gefunden	Berechnet
C	58.33	58.65 pCt.
H	5.33	5.27 »

Die entsprechenden Verbindungen der sog. Azoopiansäure:

(Acetylazoopiansäure). Anhydroacetamidohemipinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_5$, bei 164° unter Zersetzung schmelzende Nadeln:

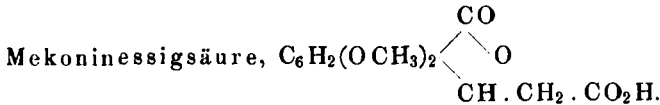
	Gefunden	Berechnet
C	54.16	54.34 pCt.
H	4.71	4.15 »
N	5.27	5.28 »

und Anhydropropionamidohemipinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{NO}_5$, bei 139° schmelzend:

	Gefunden	Berechnet
C	55.38	55.91 pCt.
H	4.75	4.65 »
N	5.89	5.56 »

sind so leicht zersetzlich, dass sie sich schon bei nicht ganz vorsichtigem Trocknen in ihre Componenten zerlegen und gehören daher und namentlich im Hinblick auf die auffallende, bei den vorhergehenden Verbindungen nicht vorhandene, blaue Fluorescenz ihrer wässrigen Lösungen wahrscheinlich einer etwas andersartigen Constitution an, wofür vielleicht der gleichzeitig vorhandene Imidrest den Grund abgibt.

Da es hiernach nicht gelingen wollte, von der Opiansäure und deren Substitutionsproducten aus mittelst des Essigsäureanhydrids zu deren Zimmtsäurederivaten zu gelangen, so wurde die Wirkung der Malonsäure gegen die aldehydische Gruppe der Opiansäure in Untersuchung genommen.



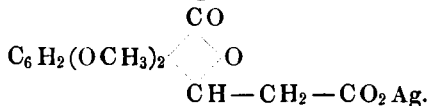
3 Gewichtstheile Opiansäure wurden mit $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Malonsäure und 2 Gewichtstheilen Eisessig 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Zweckmässig setzt man der Mischung noch $1\frac{1}{2}$ Theile entwässertes Natriumacetat zu, wodurch sich die Reaction bei weitem glatter und in der Hälfte der Zeit vollzieht. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwicklung; das Product erstarrt schliesslich zu einer farblosen Krystallmasse, welche aus Wasser umkrystallisirt eine reichliche Ausscheidung glänzender Nadeln ergibt, die bei 167^0 schmelzen, sauer reagiren, sich in Ammoniak lösen und durch Säure wieder gefällt werden ¹⁾. Die Zusammensetzung der Substanz ergibt sich zu $C_{12}H_{12}O_4$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	57.83	57.96	57.14 pCt.
H	4.73	4.52	4.77 »

Die Zusammensetzung der Salze und Ester der Säure zeigt, dass dieselbe einbasisch ist.

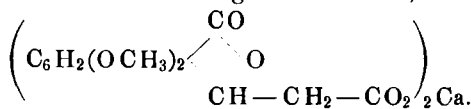
Die wässrige Lösung ihres Ammonsalzes fällt aus Kupfervitriol-lösung einen blauen, aus kochendem Wasser krystallisirenden Niederschlag; aus Silberlösung einen weissen, aus siedendem Wasser in Würzchen erhältlichen; Bleiacetat giebt eine weisse Fällung, die, im Ueberschuss des Fällungsmittels zuerst löslich, sich gleich darauf von neuem in unlöslicher Form abscheidet. Das Baryumsalz ist löslich, während das Calciumsalz alsbald in Nadeln ausfällt.

Mekoninessigsäures Silber,



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	29.61	29.41	30.08 pCt.

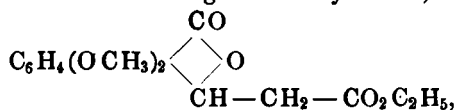
Mekoninessigsaurer Kalk,



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ca	6.99	7.08	7.38 pCt.

¹⁾ In geringer Menge entsteht daneben zuweilen Opiansäureanhydrid.

Mekoninessigsäureäthylester,

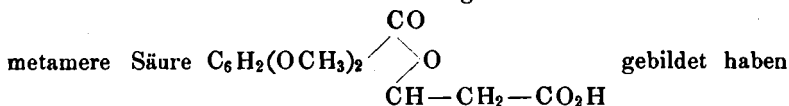


durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt, krystallisiert in hübschen, bei 82.5° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol, Aether und in heissem Wasser löslich sind.

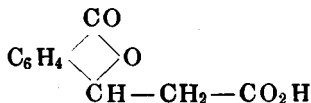
	Gefunden	Berechnet
C	60.35	60.00 pCt.
H	5.73	5.75 „

Die Mekoninessigsäure hat nun zwar die atomistische Zusammensetzung des gesuchten Zimmtsäurederivats der Opiansäure, dessen Entstehung aus Opiansäure und Malonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure auch leicht verständlich wäre, indessen stimmen ihre Eigenschaften nicht mit denen überein, welche einer Verbindung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ zukommen müssten. Zunächst ist die Säure durchweg ein- statt zweibasisch, ferner addirt sie kein Brom, da sie auch nach 24stündigem Stehen mit einem Molekül desselben keine Entfärbung herbeiführt.

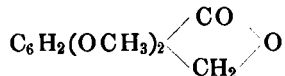
Hiernach war es wahrscheinlich, dass an Stelle der erwarteten Säure sich durch Wasserstoffverschiebung in den *o*-Substituenten die



möchte. Einer Säure dieser Formel würden auch die beobachteten Eigenschaften zukommen. Eine ganz analoge Säure



an Stelle des erwarteten Akrylsäurederivats erhielt Gabriel¹⁾ bei der Reduction der Phtallylessigsäure. Diese beiden Säuren zeigen nun einen vollständigen Parallelismus ihrer Reactionen. Da



die allgemein angenommene Formel des Mekonins ist, haben wir unsere Säure als Mekoninessigsäure bezeichnet.

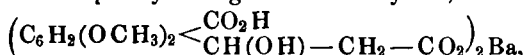
¹⁾ Diese Berichte X, 2201.

Die Mekoninessigsäure ist demnach eine Lactonsäure, welche durch geeignete Wasserzufuhr in eine zweibasische Oxysäure übergehen sollte.

Diese Ueberführung gelingt in der That, wie bei den Lactonsäuren, durch Behandlung mit Barythydrat.

Barytwasser übt in der Kälte diese Einwirkung nicht aus, da aus der so entstehenden Lösung des Baryumsalzes durch Chlorkalciumlösung wieder das oben beschriebene einbasische sehr charakteristische Kalksalz gefällt wird. Wird aber die Mekoninessigsäure mit Barytwasser einige Zeit gekocht und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, so resultirt das Baryumsalz einer neuen um 1 Molekül Wasser reicheren zweibasischen Säure.

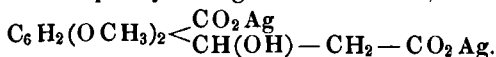
Opianylessigsäures Baryum,



wird beim Eindunsten der Lösung im Vacuum in glänzenden, kreuzweis gestellten Säulchen erhalten. Das Krystallwasser derselben wurde nicht bestimmt, bei 120° getrocknet ergab die Substanz:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ba	33.99	33.34	33.82 pCt.

Opianylessigsäures Silber,



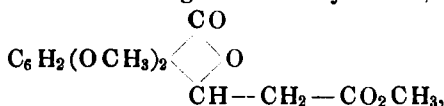
Weisser, krystallinischer Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.58	44.63 pCt.

Die freie Opianylessigsäure ist nicht existenzfähig, da man beim Zersetzen ihres Baryum- oder Silbersalzes mit Schwefel resp. Salzsäure stets Mekoninessigsäure zurückerhält. Auch als zur Vermeidung jeglicher Erwärmung und jedes Säureüberschusses das in Alkohol suspendirte Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das alkoholische Filtrat im Vacuum verdunstet wurde, war der Effect derselbe.

Auffallend ist es, dass der Ester der Opianylessigsäure nicht erhalten wurde, als das zweibasische Silbersalz dieser Säure bei Wasserbadhitze mit Jodmethyl im Einschlussrohr behandelt wurde. Vielmehr bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol der

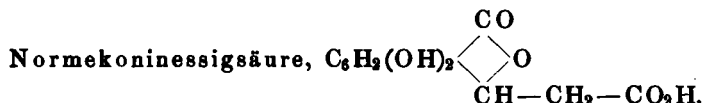
Mekoninessigsäuremethylester,·



welcher aus Benzol durch Fällung mit Ligroin in Gestalt glänzender gestreckter Plättchen vom Schmelzpunkt 124° erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	58.79	58.65 pCt.
H	5.52	5.27 »

Die Identität dieser Verbindung mit Mekoninessigsäuremethylester wurde noch dadurch festgestellt, dass die gleiche Verbindung auch aus einer mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösung von Mekoninessigsäure erhalten wurde.



Ehe wir noch die Gewissheit erlangt hatten, dass die Mekoninessigsäure nicht das metamere Zimmtsäurederivat sei, hielten wir es für wünschenswerth, die Mekoninessigsäure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs zu unterwerfen. Die Versuche mit Natriumamalgam führten aber nicht zum Ziel, da sie neben unveränderter Substanz nur ölige, nicht in analysenreinem Zustande gewinnbare Producte lieferten.

Daher wurde Mekoninessigsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1.72 spec. Gew. und rothem Phosphor 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei condensirten sich im Kühler Tropfen einer öligen Flüssigkeit, welche, als die Operation demgemäss am absteigenden Kühler vorgenommen wurde, farblos übergingen und durch specifisches Gewicht, Siedepunkt, Geruch und Jodgehalt leicht als Jodmethyl erkannt werden konnten.

Die nach beendeter Reaction im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde mit Wasser etwas verdünnt und vom rothen Phosphor abfiltrirt. Das Filtrat schied alsbald Kryställchen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser lange Täfelchen vom Schmelzpunkt 228° bildeten, stark sauer reagirten und jodfrei waren.

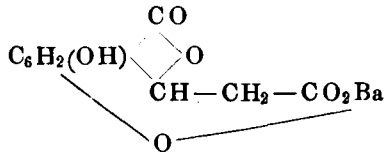
	Gefunden	Berechnet
C	53.78	53.57 pCt.
H	3.75	3.57 »

Hiernach batte die Jodwasserstoffsäure lediglich die beiden Methylgruppen der Mekoninessigsäure durch Wasserstoff ersetzt, ohne der Verbindung weiteren Wasserstoff zuzuführen. Die Verbindung enthielt auch hiernach keinen Zimmtsäurerest und war mit Rücksicht auf die angewendete Mekoninessigsäure als Normekoninessigsäure anzusprechen.

Das Ammonsalz der Säure gab in nicht allzu verdünnter Lösung mit Chlorkalcium und Chlorbaryum weisse, krystallinische Fällungen, mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt schöne, charakteristische Blaufärbung, bei Ueberschuss Grünfärbung der Lösung.

Ein Silbersalz war nicht zu erhalten, da Silberlösung bereits in der Kälte und in grosser Verdünnung reducirt wurde. Ganz ebenso verhält sich Normekonin gegen Silberlösung, die Reaction ist offenbar auf die beiden in Brenzcatechinstellung befindlichen Hydroxyle zurückzuführen.

Normekoninessigsäures Baryum,

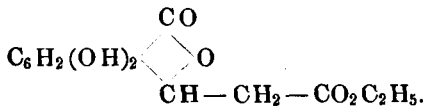


Das vielleicht noch nicht ganz rein erhaltene Baryumsalz ist gelb und bei 120° getrocknet wasserfrei.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₆ BaO ₆
	I.	II.	
Ba	37.30	37.36	38.16 pCt.

Die Säure erscheint zweibasisch, indem offenbar ausser dem Carboxylwasserstoff auch noch ein Wasserstoff der Phenolhydroxyle durch Baryum ersetzt wird.

Normekoninessigsäureäthylester,

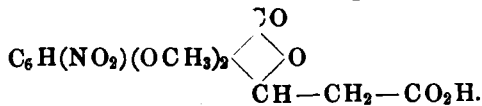


Dagegen ist der Ester, welchen man erhält, wenn man in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas einleitet, einbasisch. Er ist sehr leicht in Alkohol, auch in Aether und siedendem Wasser löslich. Aus letzterem scheidet er sich beim Erkalten erst ölig ab und erstarrt dann zu Kryställchen, welche bei ca. 131° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	57.42	57.10 pCt.
H	4.47	4.76 »

Die wässrige Lösung des Esters fluorescirt; sie reducirt noch Silberlösung, obwohl merklich schwächer als die Säure. Sie reagirt sauer und fällt zwar nicht aus Chlorbaryumlösung, wohl aber noch aus Barytwasser ein gelbes Baryumsalz, welches ein Baryumsalz des Esters ist, da es, mit Salzsäure zerlegt, wieder den Ester abscheidet. Diese noch vorhandene Säurenatur des Esters ist offenbar aus der Anwesenheit der Brenzcatechinhydroxyle in demselben zu erklären, von welcher auch die Fähigkeit der Verbindung, aus Silberlösung metallisches Silber zu fällen, herrührt.

Orthonitromekoninessigsäure,



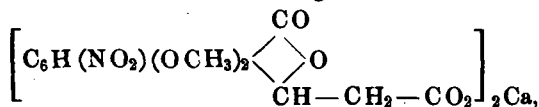
($\text{NO}_2 : (\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}) = 1 : 2$) Mekoninessigsäure löst sich in rauchender Salpetersäure. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt und die ausgeschiedene Säure aus Wasser umkristallisiert, wobei sie in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	48.98	48.48 pCt.
H	3.78	3.71 »
N	5.02	4.72 »

Von der Nitroopiansäure unterscheidet sich die neue Säure leicht dadurch, dass ihr die charakteristische Reaction der ersteren, mit essigsauerm Phenylhydrazin die früher beschriebene rothe Phenylhydrazinverbindung zu geben — wodurch Spuren Nitroopiansäure erkannt werden können — fehlt.

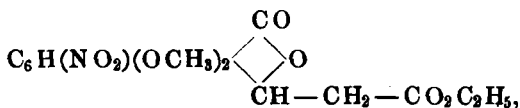
Die wässrige Lösung des Ammonsalzes dieser Säure giebt mit den Erdalkali- und Metallsalzen meist citronengelbe Fällungen. Das Kalksalz fällt in gelben Nadeln, das Silbersalz käsigt, das Bleisalz als gelber, in heissem Bleiacetat löslicher Niederschlag. Der Kupferniederschlag ist schön maigrün. Chlorbaryum fällt keinen Niederschlag.

Auch diese Säure erwies sich als einbasisch.

o-Nitromekoninessigsaurer Kalk,

bei 125° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.0	6.3 pCt.

o-Nitromekoninessigsäureäthylester,

entsteht glatt beim Einleiten von Salzsäuregas in die in Alkohol suspendirte Säure. Er bildet in Alkohol und Benzol leicht lösliche, in Wasser und Ligroin unlösliche glänzende Nadeln und schmilzt bei 129° .

Gefunden		Berechnet
C	51.23	51.69 pCt.
H	4.78	4.62 »

o-Nitromekoninessigsäure löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in ein schönes Kirschroth umschlägt. Letztere Reaction wird offenbar von der in *o*-Stellung zur längeren Seitenkette befindlichen Nitrogruppe bedingt, und ist ganz analog der von Baeyer¹⁾ beobachteten Färbung des *o*-Dinitrodiphenylacetylen durch concentrirte Schwefelsäure, welches dabei in Diisatogen übergeht.

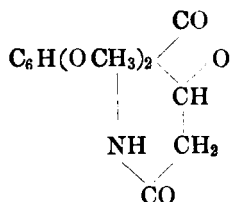
Auch in unserem Fall entsteht ein Körper der Indigogruppe, welcher aus der concentrirten Schwefelsäure durch Wasser in Form von in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen grünen Flocken gefällt wird. Das Spectrum seiner schwefelsauren Lösung zeigt zwei charakteristische Streifen, einen stärkeren bei D und einen schwächeren zwischen E und b, welche mit denen der früher von dem Einen von uns beschriebenen Tetramethoxyindigdicarbonsäure²⁾ fast zusammenfallen. Indess sind beide Verbindungen keineswegs identisch, die vorliegende haben wir aber bisher nicht näher untersucht.

Die Orthostellung der Nitrogruppe in der Nitromekoninessigsäure ergibt sich nicht allein aus dieser Reaction sondern auch daraus, dass sich die Verbindung durch Reduction in ein Hydrocarbostyryl überführen lässt.

Diese Reduction geht beim Erwärmen der Säure mit Zinn und rauchender Salzsäure leicht von Statten. Nach Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft und die letzte Spur Salzsäure durch erneutes Abdampfen mit Wasser verjagt.

Aus Wasser krystallisirt die neue Verbindung, welche wir

Dioxymethylhydrocarbostyryllacton



nennen wollen, in schönen farblosen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 52.

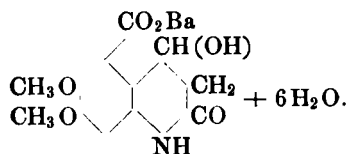
²⁾ Diese Berichte XIX, 353. Ich trage hier die dort fehlende Stickstoffbestimmung des Indigoderivats nach:

Gefunden		Berechnet	
N	6.11	5.95 pCt.	L.

Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Eisessig, mässig in siedendem Wasser löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Die heisse, wässrige Lösung reagirt stark sauer. Die Verbindung schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei ca. 256°. Aus Wasser krystallisirt, ergab sie:

	Gefunden	Berechnet
C	57.78	57.83 pCt.
H	4.69	4.42 »
N	6.03	5.62 »

In Barytwasser ist die Verbindung löslich; nach dem Kochen damit und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, erhält man beim Einengen des Filtrats glasglänzende Nadeln von dioxy-methoxyhydrocarbostyrylcarbonsaurem Baryum



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.19	13.89 pCt.

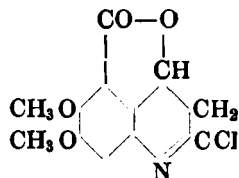
in der entwässerten Substanz

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.70 20.45	20.48 pCt.

Säuren fallen aus dem Salz unverändertes Dioxymethylhydrocarbostyryllacton.

Beim Erhitzen des Dioxymethylhydrocarbostyryllactons über seinen Schmelzpunkt entwickelt es lebhaft Kohlensäure. Lässt man, sobald die Gasentwicklung aufhört, erkalten, so erstarrt Alles zu einer farblosen, glasigen Masse, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Leider erwies sich aber die Substanz als nicht einheitlich und konnte so nicht rein erhalten werden. Dies liegt vielleicht daran, dass die Zersetzung bei der angewandten Temperatur nicht vollständig verläuft, weshalb auch die Menge der abgespaltenen Kohlensäure nur der Hälfte der für 1 Mol. berechneten entsprach. Noch höheres Erhitzen verträgt indessen das Dioxymethylhydrocarbostyryllacton nicht ohne weitgehend zerstört zu werden. Auf diese und die weiterhin noch besprochenen Verbindungen denken wir in einer folgenden Abhandlung noch zurückzukommen.

Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton



wird durch zweistündiges Erhitzen des Dioxymethylhydrocarbostyrolactons mit der doppelten Menge Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphoroxchlorid im Rohr auf 165—170° erhalten. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen, und der entstehende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. In der Wärme ist es in demselben leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt es daraus in Nadeln, die bei 218° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}NClO_4$
C	53.59	53.83 pCt.
H	4.25	3.75 >
Cl	13.64	13.64 >

Dioxymethyldihydrooxychlorchinolincarbonsaures Baryum $C_9H_4(OCH_3)_2(OH)(Cl)(CO_2Ba)N$ erhält man bei halbstündigem Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats als krystallinischen, in Alkohol schwer löslichen Rückstand. Chlor wird dabei nicht abgespalten, denn aus der Lösung des Salzes fällt Säure die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Silberlösung fällt aus der Lösung des Barytsalzes ein schwer lösliches, flockiges Silbersalz.

Das Baryumsalz ergab bei der Analyse

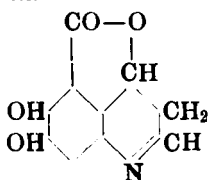
	Gefunden	Berechnet
Ba	19.73	19.41 pCt.

Um das Chlor im Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton durch Wasserstoff zu resubstituieren, wurde die Verbindung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig ca. 1 Stunde auf 120° erhitzt. Hierbei entstehen aber mehrere Producte, da die Jodwasserstoffsäure nicht allein das Chlor sondern auch Methyl entzieht, wie das Entstehen von Jodmethyl zeigt.

Nachdem aus der Reactionsmasse das freie Jod durch schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure zurückgeführt ist, wird die Jodwasserstofflösung von dem unlöslichen Rückstand abgegossen. Derselbe besteht wesentlich aus zwei Substanzen, einer harzigen, in Alkohol leicht löslichen, und einer festen, schwer löslichen Verbindung, welche aus Alkohol oder viel siedendem Wasser umkrystallisirt bei 220° unter Zersetzung schmilzt. Nur letztere Verbindung wurde analysirt.

Der Analyse nach erweist sie sich als ein:

Dioxydihydrochinolinlacton



	Gefunden		Ber. für C ₁₀ H ₇ NO ₄
C	58.12	58.30	58.53 pCt.
H	3.89	3.78	3.41 »
N	6.45	—	6.83 »

Die Arbeit wird fortgesetzt.

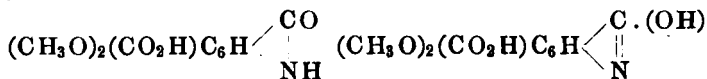
Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

479. Hans Grüne: Zur Kenntniss der Azoopiansäure.

(Eingegangen am 2. August.)

In Heft III dieses Jahrgangs der Berichte hat Hr. Prof. Liebermann¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass die von Prinz²⁾ entdeckte, sogenannte Azoopiansäure nicht als ein wirkliches Azoderivat der Opiansäure:

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CHO})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{O})_2$, sondern als ein inneres Anhydrid der *o*-Amidohemipiansäure aufzufassen sei. Die im Folgenden beschriebenen Versuche beweisen in der That, dass Azoopiansäure Anhydro-*o*-Amidohemipiansäure ist; die weitere Frage, ob der Verbindung die Lactamformel oder Lactimformel:



zukomme, blieb aber bisher unentschieden.

Bei der Darstellung der Azoopiansäure aus Nitroopiansäure fand ich die Angaben von Prinz bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der bei 200° (unter Zersetzung) statt bei 184° gefunden wurde. Das Umkrystallisiren bewirkt man am besten aus heissem Alkohol, da längeres

¹⁾ Diese Berichte IX, 351.

²⁾ Journ. pr. Chemie (2), Bd. 24, S. 362.