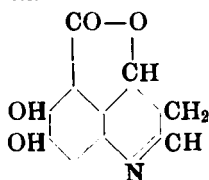


Der Analyse nach erweist sie sich als ein:

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.

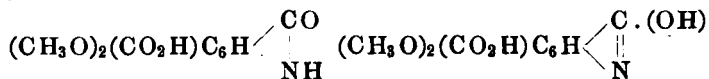
Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

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:

$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{CHO})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{O})_2$, 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.

Kochen mit Wasser der darin sehr schwer löslichen Azoopiansäure die Ausbeute an letzterer erheblich beeinträchtigt. Zur weiteren Feststellung der Zusammensetzung der Säure stellte ich ihr Kalium- und Silbersalz, sowie den Aethylester dar.

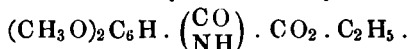
Anhydro-*o*-amidohemipinsaures (azoopiansaures) Kalium, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CO})\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{K}$, scheidet sich beim Versetzen der in absolutem Alkohol suspendirten Azoopiansäure mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge als weisses, krystallinisches Pulver ab; es enthält kein Wasser.

	Gefunden	Berechnet
K	14.78	14.94 pCt.

Anhydro-*o*-amidohemipinsaures (azoopiansaures) Silber, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{CO})\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$, fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	32.16	32.73 pCt.

Anhydro-*o*-amidohemipinsäureäthylester,



Beim Sättigen von absolutem Alkohol, in welchem die Azoopiansäure suspendirt ist, mit Salzsäuregas löst sich die Säure auf, und beim Erkalten krystallisirt der Ester in büschelförmig vereinigten Nadelchen aus. Zweckmässig krystallisirt man ihn aus heissem Ligroïn um, wobei etwa vorhandene Azoopiansäure unlöslich zurückbleibt. Er schmilzt bei 98° und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

	Gefunden	Berechnet
C	57.58	57.37 pCt.
H	5.62	5.18 »

Der Methylester, ebenso dargestellt, schmilzt bei 127°.

Bei der Behandlung seiner Azoopiansäure mit Barytwasser hatte Prinz ein Baryumsalz erhalten, aus dessen, wenn auch wenig gut stimmenden Analysen, er den Schluss zieht, dass es wohl amidohemipinsaures Baryum sei. Die Entstehung des letzteren aus einer Azoopiansäure von Prinz's Formulirung ist indessen, wie er selbst zugiebt, nur sehr gezwungen dadurch zu erklären, dass man annimmt, dass gleichzeitig die Azogruppe sich in eine Amidogruppe und die aldehydische Gruppe der Opiansäure in eine Carboxylgruppe verwandelt; während dagegen die Bildung von Amidohemipinsäure durch Wasseraufnahme selbstverständlich ist, wenn Azoopiansäure mit Liebermann als Anhydroamidohemipinsäure anzusehen wäre. Daher

war es wichtig, den Beweis zu liefern, dass hier wirklich amidohemipinsaures Baryum entsteht, woran sich eine genauere Charakterisirung der bisher noch unbekanntenen Säure schliessen musste.

Amidohemipinsaures Baryum, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)\langle\text{CO}_2\rangle\text{Ba}$.

Beim Kochen der in überschüssigem Barytwasser gelösten Azoopian-säure färbt sich die Lösung orange und scheidet plötzlich gelbe Flitterchen in grosser Menge ab, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen und nach dem Trocknen schön goldglänzend erscheinen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Trotz der Vorsichtsmaassregel, am Bunsen'schen Ventil zu kochen und schnell abzufiltriren, ist eine geringe Verunreinigung mit kohlen-saurem Baryum infolge der Absorption von Kohlensäure aus der Luft nicht ganz zu vermeiden. Man kann aber den kohlen-sauren Baryt durch schnelles Uebergiessen mit wenig Eisessig, der das amidohemipinsaure Baryum unangegriffen lässt, und darauf folgendes Auswaschen leicht fortschaffen. Die exsiccator-trockene Substanz verlor bei 150° nichts an Gewicht und ist daher wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Ba	36.52	36.44 pCt.

Das amidohemipinsaure Natrium, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{Na})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, stellte ich aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit schwefelsaurem Natrium dar, indem ich zur siedenden Lösung des letzteren die äquivalente Menge des Baryumsalzes (mit wenig Wasser zu einem Brei angerieben) gab und einige Zeit kochte. Den aus der filtrirten Lösung durch Eindampfen erhaltenen braunen, krystallinischen Rückstand extrahirt man mit Alkohol; beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen, fast weissen, oft zu Garben oder Rosetten vereinigten Nadeln heraus. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol; aus letzterem lässt es sich gut umkrystallisiren. An der Luft und über Schwefelsäure verwittert es.

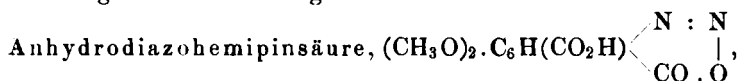
	Gefunden		Ber. für
	I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Na}_2\text{NO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
H_2O	14.90	15.68	15.93 pCt.
			Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Na}_2\text{NO}_6$
Na	15.96		16.14 pCt.
N	5.09		4.91 »

Amidohemipinsaures Kupfer, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)\langle\text{CO}_2\rangle\text{Cu} + 7\text{H}_2\text{O}$, fällt aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupfersulfat als grüner, schleimiger Niederschlag, der sich in mehr Kupfersulfat beim Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen, grünen, zu Sternen vereinigten Nadelchen herauskrystallisirt. Das Salz verliert bei $100\text{--}110^\circ$ Wasser, wobei die grüne Farbe in eine braune übergeht;

das wasserfreie Salz zieht an der Luft mit äusserster Schnelligkeit Wasser an und kehrt in das grüne, wasserhaltige zurück.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6 + 7 H_2O$
H_2O	28.92	29.44 pCt.
		Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6$
Cu	20.43	20.86 pCt.

Die freie Amidohemipinsäure gelang es mir nicht in fester Form zu erhalten, da sie sich beim Eindampfen ihrer Lösung sehr leicht zersetzt. Die durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässrige Lösung der Säure reagirt sauer, ist gelbgefärbt und zeigt eine schön grüne Fluorescenz, die bei Zusatz von Alkalien und Säuren, ausgenommen Eisessig, verschwindet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, giebt mit essigsauerm Blei einen weissen, mit Silbernitrat einen gelblichweissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen und mit Kupfersulfat einen in Nadeln sich auscheidenden grünen Niederschlag.



wird erhalten, wenn man zu der gekühlten Lösung des amidohemipinsäuren Natriums die berechnete Menge Natriumnitrit und dann Salzsäure setzt; die Flüssigkeit erfüllt sich mit Nadeln eines Chlorhydrats, welche beim Auswaschen mit Wasser in Salzsäure und Anhydrodiazohemipinsäure zerfallen. Die Diazohemipinsäure ist ein hellgelbes, mikrokrySTALLINISCHES, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliches Pulver, welches sich am Licht oberflächlich roth färbt und bei $140-150^\circ$ oder durch Schlag explodirt. Sie ist leicht in Alkalien, Soda und Säuren löslich; beim Kochen mit Wasser entwickelt sie lebhaft Stickstoff und geht dabei in eine bisher noch nicht untersuchte Oxysäure über, die mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung giebt; mit siedendem Alkohol zersetzt sie sich weit schwerer.

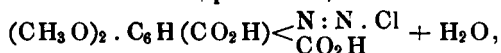
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
N	11.22	11.09	—	11.11 pCt.
C	—	—	47.95	47.62 »
H	—	—	4.20	3.17 »

Die Stickstoffbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass eine genau gewogene Menge der Substanz in einem Fractionirkölbchen mit angesäuertem Wasser gekocht und der entwickelte Stickstoff gemessen wurde. Behufs der quantitativen Bestimmung, die im hiesigen Laboratorium bei anderen Diazoverbindungen vielfach in derselben Weise mit Erfolg ausgeführt wurde, ist der kleine Apparat so eingerichtet, dass zuerst durch reine Kohlensäure alle Luft aus dem

Fractionirkölbchen verdrängt, dann durch Neigen des Apparates die Diazoverbindung mit der Säure vermischt, gekocht und der Stickstoff in dem Stickstoffeudiometer von Schiff aufgefangen wird.

Bezüglich der in obiger Analyse etwas zu hoch gefundenen Zahl für Wasserstoff ist zu bemerken, dass bei derselben von vornherein nicht auf grosse Genauigkeit gerechnet werden durfte, weil die Substanz wegen ihrer Explosivität mit sehr grossen Mengen pulverigen, hygroskopischen Kupferoxyds gemengt werden musste.

Salzsaure Diazohemipinsäure,



krystallisirt aus der Lösung der Säure in gelinde erwärmter, rauchender Salzsaure beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln, mit Wasser zersetzt sie sich sofort in Salzsaure und freie Anhydroazohemipinsäure.

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.83	12.31 pCt.

Das Sulfat, ähnlich dargestellt, bildet kleine Prismen.

Hemipinsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, bildet sich leicht unter Stickstoffentwicklung, wenn man die Diazohemipinsäure mit Alkohol kocht und gleichzeitig dafür Sorge trägt, dass durch eine hinter dem Kühler angebrachte Quecksilbersäule etwas Druck im Apparat vorhanden ist. Nach beendeter Zersetzung riecht der Kolbeninhalt stark nach Aldehyd. Durch Ueberführung des nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelösten Rückstandes in das unlösliche Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff wird die Säure gereinigt. Die Identität mit Hemipinsäure ist durch den Schmelzpunkt 180° , Darstellung der unlöslichen Blei- und Silbersalze und des Anhydrids (Schmelzpt. 167°), sowie durch die Fluoresceinreaction nachgewiesen. Bei der Analyse ergab die Säure die Zahlen der Hemipinsäure:

	Gefunden	Berechnet
C	52.64	53.09 pCt.
H	5.04	4.43 »

Das Silbersalz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Ag	48.93	49.09 pCt.

Ein weiterer Beweis für die Natur der aus Azoopiansäure entstandenen Säure als Amidohemipinsäure konnte nun noch dadurch geführt werden, dass sie mit dem Reductionsproduct der Nitrohemipinsäure identisch sein musste. Dies ist in der That der Fall. Die Nitrohemipinsäure wurde auf dem von Liebermann angegebenen Wege durch einstündiges Kochen der Nitroopiansäure mit 4 Theilen abgeblasener Salpetersäure hergestellt.

Da diese Säure bisher wenig untersucht ist, stellte ich noch ihr Kalium-, ihr Silbersalz und ihr Anhydrid dar.

Nitrohemipinsaures Kalium, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{K})_2$, durch Lösen von Nitrohemipinsäure in der äquivalenten Menge Kalilauge erhalten, krystallisirt in tiefgelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Bei 110° getrocknet, ist es ein hellgelbes Pulver.

	Gefunden	Berechnet
K	22.03	22.47 pCt.

Nitrohemipinsaures Silber, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{Ag})_2$, fällt aus der Lösung des vorigen Salzes bei Zusatz von Silbernitrat als gelber Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.43	44.53 pCt.

Nitrohemipinsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)\langle\text{CO}\rangle\text{O}$, entsteht beim ein- bis zweistündigen Erhitzen der Nitrohemipinsäure auf $160-165^\circ$. Aus Benzol krystallisirt es in derben, hellgelben Prismen; es schmilzt bei 145° .

	Gefunden	Berechnet
C	47.56	47.43 pCt.
H	3.12	2.76 »

Die Reduction der Nitrohemipinsäure lässt sich nicht mit Zinn und Salzsäure ausführen, weil dabei Kohlensäure abgespalten wird. Als gelinderes Reductionsmittel wurde daher zuerst Eisenvitriol und Ammoniak angewendet; dass die Reduction in gewünschtem Sinne verlief, war daraus zu ersehen, dass die vom Eisenhydroxyduloxyd abfiltrirte Lösung auf Zusatz von Eisessig nach gelindem Erwärmen dieselbe Fluorescenz zeigte, die bei der Amidohemipinsäure beobachtet worden war. Das Ammoniumsalz liess sich indess aus der Lösung in fester Form nicht gewinnen, da diese sich beim Eindampfen unter Schwärzung zersetzte, wohl aber war durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Kupfersulfat und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heisser Kupfersulfatlösung das oben beschriebene amidohemipinsäure Kupfer, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)\langle\text{CO}_2\rangle\text{Cu} + 7\text{aq}$, darstellbar. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CuNO}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$
H_2O	29.07	29.44 pCt.
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CuNO}_6$
Cu	20.30	20.86 pCt.

Besser verläuft die Reduction der Nitrohemipinsäure aber vermittelst Eisenvitriol und Natronlauge; die vom Eisenhydroxydnieder-

schlag abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus letzterem krystallisirt das oben beschriebene amidohemipinsäure Natrium, aus welchem noch die Anhydrodiazohemipinsäure dargestellt wurde. Sie glich in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen vollkommen und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	11.32	11.11 pCt.

Mithin ist das Reductionsproduct der Nitrohemipinsäure zweifellos mit der aus der Behandlung der Azopiansäure mit Barytwasser entstehenden Säure identisch, beide müssen daher Amidohemipinsäure und Azopiansäure kann daher nur das Anhydrid der Letzteren sein.

Dagegen ist bisher die direkte Ueberführung der Amidohemipinsäure in die Anhydro-*o*-hemipinsäure noch nicht gelungen.

Zum Schluss untersuchte ich noch die Verbindung, die beim Reduciren der Nitrohemipinsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht. Die Reaction findet unter bedeutender Erwärmung und unter Aufschäumen statt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung lässt nach dem Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom weisse Nadeln eines Chlorhydrates herauskrystallisiren, die zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden; an der Luft nehmen sie schnell eine braune Farbe an. Die Analyse ergab, dass bei der Reduction 1 Molekül Kohlensäure austritt.

	Gefunden		Berechnet
			für $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$
Cl	14.74	14.91	15.20 pCt.
C	46.58	—	46.25 »
H	5.76	—	5.14 »

Ein derartiger Austritt von Kohlensäure bei der Reduction von Nitrocarbonsäuren scheint demnach doch, entgegen der Ansicht von Scheufelen¹⁾, auch dann noch möglich, wenn, wie hier, keine der Carboxylgruppen zur Amidogruppe in der Parastellung steht.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. d. Chemie Bd. 231, 176.