

480. Karl Elbel: Ueber Derivate der Normethylnitroopiansäure.

(Eingegangen am 2. August.)

In Folge des, von Hrn. Prof. Liebermann¹⁾ an der Opiansäure beobachteten und aus deren Natur als Orthoaldehydocarbonsäure erklärten, eigenartigen Verhaltens dieser Säure gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin wünschte derselbe, die gleichen Reactionen an einer analogen Verbindung durchgearbeitet zu sehen. Ich bin zu diesem Zweck von der Normethylopiansäure ausgegangen, welche Matthiessen und Foster²⁾ aus der Opiansäure durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure oder durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, Prinz³⁾ aber später in viel einfacherer Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension von Opiansäure in rauchender Salzsäure bei Wasserbadhitze dargestellt hat.

Wie das Folgende zeigt, habe ich überall den von Hrn. Prof. Liebermann erhaltenen Reactionen analoge Erscheinungen beobachtet.

Normethylnitroopiansäure, $C_6H(N\overset{6}{O}_2)(O\overset{4}{C}H_3)(O\overset{2}{H})(CO_2\overset{1}{H})$, wird nach Matthiessen und Foster durch Behandeln der Normethylopiansäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Da die Ausbeute bei diesem Verfahren jedoch sehr gering ist, schien es mir wünschenswerth, die Darstellung dieser Säure auf einem anderen Wege, nämlich durch Entmethylirung von Nitroopiansäure zu versuchen.

Zu dem Zweck wurde Nitroopiansäure kurze Zeit mit der 4 bis 5fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.9 gekocht, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure mit etwa der berechneten Menge frisch gefällten Quecksilberoxyds gekocht. Das etwas eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt, in kurzen Nadeln erhalten wurde. Zuweilen war ihm eine kleine Menge eines in kochendem Wasser unlöslichen Bleisalzes beigemengt, welches durch Umkrystallisiren leicht beseitigt, seiner geringen Menge wegen aber nicht näher untersucht wurde. Das in siedendem Wasser lösliche Bleisalz wurde in heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei concentrirt und der Abkühlung überlassen. Hierbei schied sich die Säure in fast weissen, strahlig gruppirten

¹⁾ Diese Berichte 1886, 763.

²⁾ Jahresbericht 1867, 519

³⁾ Journ. pr. Chem. [2], 24, 353.

Nadeln aus, die bei 120° ein Molekül Krystallwasser verlieren und bei 203° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.08	6.95 pCt.

Der so erhaltene Körper stimmte mit der aus Normethylopiansäure dargestellten Normethylnitroopiensäure in äusserem Aussehen, Schmelzpunkt, Löslichkeit sowie auch in den Eigenschaften einiger Derivate vollständig überein. Die Analyse bestätigte die gleiche Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	45.17	44.81 pCt.
H	3.01	2.90 »
N	5.69	5.81 »

Da jedoch die Ausbeute auch bei dieser Art der Darstellung nur 30—40 pCt. der theoretischen betrug, so schien eine Abänderung des Verfahrens, womöglich unter Anwendung von Salzsäure statt der Jodwasserstoffsäure angezeigt. Fein gepulverte Nitroopiensäure wurde hierzu in einer Retorte mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und unter fortwährendem Einleiten eines Chlorwasserstoffstromes 15 Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der gegen Ende der Reaction vollständig klar gewordenen Lösung nur wenige Krystalle aus, weshalb die Flüssigkeit etwas concentrirt werden muss. Dabei krystallisirt der grösste Theil der entstandenen Säure aus, welche sich mit der obigen Normethylnitroopiensäure identisch erweist. Durch weiteres Eindampfen erhält man einen neuen Anschuss der Säure, so dass die Ausbeute sich schliesslich auf 80 pCt. der theoretischen beläuft.

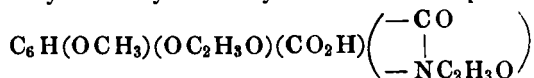
Normethylorthoanhydroamidohemipiansäure (Normethyl-

azooopiensäure). $C_6H(O\overset{4}{C}H_3)(O\overset{5}{H})(CO_2\overset{2}{H})\left(\overset{1,6}{\begin{array}{c} -\overset{1}{C}\overset{6}{O} \\ | \\ -NH \end{array}}\right)$. Wird eine siedend gesättigte wässrige Lösung von Normethylnitroopiensäure mit der dreifachen Menge in concentrirter Salzsäure gelösten Zinnchlorürs versetzt, so scheiden sich sofort weisse Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten bis zum Breigwerden der Flüssigkeit vermehrt. Umkrystallisirt wird die Verbindung, indem man ihre alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Die chlor- und aschefreien Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.77	51.67 pCt.
H	3.57	3.35 »
N	6.64	6.69 »

Normethyl-*o*-anhydroamidohepiminsäure bildet schön seidenglänzende farblose Nadeln, die bei 174—175° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, in Aether und Ligroin gar nicht. Die Lösungen in Alkalien färben sich durch Kochen oder nach einigem Stehen gelb. Kocht man die Lösung in Barytwasser, so scheiden sich beim Erkalten mattgelbe, glänzende Blättchen des Baryumsalzes der Normethylamidohepiminsäure aus.

Normethyldiacetyl-*o*-anhydroamidohepiminsäure,

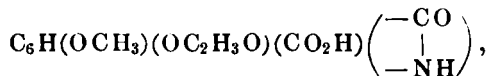


entsteht, wenn man Normethyl-*o*-anhydroamidohepiminsäure mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde lang kocht. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und des Natriumacetats mit Wasser hinterbleibt ein nadelig krystallisirter Körper, dessen Lösung in Alkohol schön blau fluorescirt, und der, rasch zur Analyse gebracht, für die obige Acetylverbindung stimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	53.09	53.24 pCt.
N	3.98	3.75 »

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und wird durch Ligroin-zusatz zum Auskrystallisiren gebracht. Sie schmilzt bei 205°. Sie ist, wie dies Liebermann und Kleemann auch an der Acetyl-*o*-anhydroamidohepiminsäure gefunden haben, sehr leicht zersetzlich, indem sie das eine ihrer Acetyle verliert. Dies ist schon nach einigen Aufbewahren selbst der trocknen Verbindung der Fall. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt dann nicht mehr, und der Schmelzpunkt sinkt auf 198°. Es bildet sich hierbei

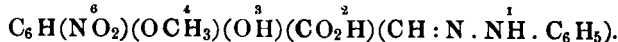
Normethylmonoacetyl-*o*-anhydroamidohepiminsäure,



wie folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Berechnet
C	52.33	52.59 pCt.
H	3.67	3.58 »

Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin,

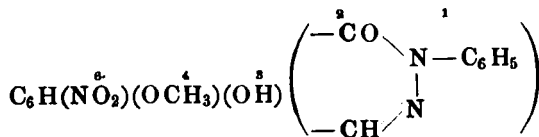


Vermischt man eine Lösung von Normethylnitroopiansäure in 40 Theilen Wasser von 60° mit der wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsäuren Natrons, so färbt sich die Lösung dunkelroth und scheidet alsbald einen schön rothen Körper

ab, der aber ziemlich unbeständig ist, da er in den weiterhin beschriebenen gelben Körper übergeht. Durch mehrmaliges Behandeln mit wenig kaltem Aceton gelang es aber, den darin leichter löslichen rothen Körper zu extrahiren und von dem gelben zu trennen. Aus der rothen Acetonlösung fällt die Verbindung auf Wasserzusatz in rothen Nadeln, die bei 178—179° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.49	54.38 pCt.
H	4.15	3.92 »
N	12.82	12.68 »

Normethylnitroopiazid,

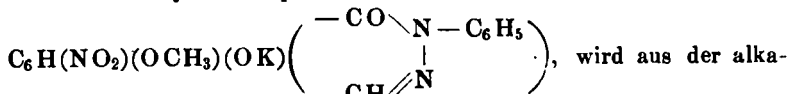


Wie das entsprechende Derivat der Nitroopiansäure verliert auch die vorige Verbindung mit grösster Leichtigkeit z. B. durch blosses Kochen mit Eisessig 1 Molekül Wasser. Aus der gelbbraunen Lösung in Eisessig fällt die neue Verbindung auf Zusatz von Wasser oder Alkohol in Form glänzender, citronengelber, rhombischer Blättchen, die bei 191° schmelzen. Offenbar kommt auch hier die Wasserabspaltung zwischen der Carboxyl- und der dazu in Orthostellung befindlichen Phenylhydrazingruppe zu Stande.

	Gefunden	Berechnet
C	57.69	57.50 pCt.
H	3.75	3.51 »
N	13.61	13.41 »

Normethylnitroopiazid besitzt zum Unterschied vom Nitroopiazid eine saure Natur in Folge der freien Hydroxylgruppe. Es löst sich daher in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte mit gelbrother Farbe auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Normethylnitroopiazidkalium,

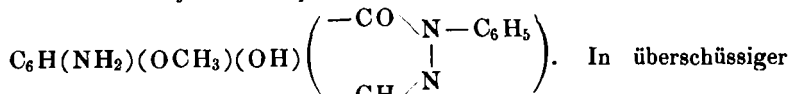


schischen Lösung von Normethylnitroopiazid mit starker Kalilauge in orangerothern Flocken ausgefällt, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol dagegen fast unlöslich sind und daher mit diesem Mittel vom anhängenden Alkali befreit werden können.

	Gefunden	Berechnet
K	11.47	11.11 pCt.

In der wässrigen Lösung der Kaliverbindung erzeugen Bleiacetat Silbernitrat und Baryumchlorid orangerothe Niederschläge.

Normethylamidoopiazid,



Ammoniakflüssigkeit suspendirtes Normethylnitroopiazid wurde mit der 9—10fachen Menge Eisenvitriol in concentrirter, wässriger Lösung eine Stunde lang gekocht, filtrirt, und da das Reductionsproduct sich in Wasser schwer löslich erwies, der Eisenhydroxydniederschlag mit Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Normethylamidoopiazid in grünlich gefärbten, kurzen Prismen, die indessen nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet
C	63.39	63.60 pCt.
H	4.77	4.59 »
N	15.15	15.48 »

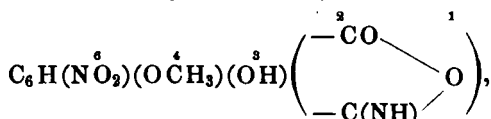
Normethylnitroopianoximsäure, $\text{C}_6\text{H}(\overset{6}{\text{N}}\text{O}_2)(\overset{4}{\text{O}}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{3}{\text{O}}\text{H})(\overset{2}{\text{C}}\text{O}_2\overset{1}{\text{H}})(\overset{1}{\text{C}}\text{H}:\overset{1}{\text{N}}\text{OH})$, entsteht beim Mischen einer siedenden Lösung von Normethylnitroopiansäure in der 40fachen Menge Wassers, mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumacetats. Sie scheidet sich nach einigem Kochen schon während des Siedens der Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol dagegen leichter, weshalb sie aus letzterem bequem umkrystallisirt werden kann. Sie bildet dann schöne, gelbe, glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen bräunen und bei 252° vollständig zersetzen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schwach.

	Gefunden	Berechnet
C	41.97	42.18 pCt.
H	3.24	3.12 »
N	11.22	10.93 »

Die Normethylnitroopianoximsäure löst sich in Alkalien mit tieferer Färbung. Aus der Lösung in Kalilauge entweicht beim Erhitzen Ammoniak. Ist alles Ammoniak ausgetrieben und setzt man dann zu der Lösung so lange Salzsäure hinzu, bis sie eben sauer reagirt, so scheidet sich beim Erkalten das saure Kalisalz einer stickstoffärmeren Säure aus, welches weiter unten beschrieben ist.

Eine analoge Oximsäure ist bisher bei der Opiansäure nicht beobachtet worden, bei welcher vielmehr stets sogleich zwischen der in der Orthostellung befindlichen Carboxyl- und Oximgruppe unter

Austritt eines Moleküls Wasser eine innere Bindung stattfindet, wobei Hemipinimid entsteht. [Siehe Liebermann (unter den vorhergehenden Abhandlungen).] Das analoge Normethylnitrohemipinimid,



konnte aber auch hier durch eine geringe Modification der Darstellungsweise erhalten werden. Es entsteht nämlich bei halbstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Normethylnitroopiansäure mit etwas mehr als 1 Molekül salzsauren Hydroxylamins. Dampf man den Alkohol ab, so hinterbleibt ein Oel, welches beim Stehen unter wenig Wasser bald krystallinisch erstarrt. Das noch anhängende Oel wird abgepresst und die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser erzielt.

	Gefunden	Berechnet
C	45.44	45.37 pCt.
H	2.71	2.52 >
N	11.82	11.76 >

Man kann diese Verbindung besser noch durch Kochen der Normethylnitroopianoximsäure mit Eisessig erhalten, wobei letzterer wasserentziehend wirkt. Normethylnitrohemipinimid ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol und in Alkalien. Es bildet hellgelbe, strahlig gruppirte Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen.

Die tiefrothe Lösung in Kalilauge entwickelt beim Erwärmen Ammoniak. Setzt man das Kochen so lange fort, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so krystallisirt dasselbe saure Kalisalz in schönen, rothen Prismen aus, welches in gleicher Weise aus Normethylnitroopianoximsäure erhalten wurde, und welches als saures normethylnitrohemipinsaures Kali, $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)\text{OCH}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{K}(\text{CO}_2\text{H})$, zu betrachten ist. Da es in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, erhält man es durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser bald rein, wobei die schöne scharlachrothe Farbe einem hellen Gelb weicht.

	Gefunden	Berechnet
K	13.47	13.22 pCt.

Aus diesem Kalisalz erhält man durch Eindampfen mit Salzsäure und Extrahiren mit absolutem Alkohol Normethylnitrohemipinsäure, $\text{C}_6\text{H}(\overset{6}{\text{NO}_2})(\overset{4}{\text{OCH}_3})(\overset{3}{\text{OH}})(\overset{2}{\text{CO}_2\text{H}})\overset{1}{\text{H}}$. Sie krystallisirt bei langsamem Verdunsten des Alkohols in fast weissen, seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 220° schmelzen.

Aus der Analyse gingen folgende Zahlen hervor:

	Gefunden	Berechnet
C	42.10	42.02 pCt.
H	3.04	2.72 »
N	6.02	5.45 »

In den den vorbeschriebenen Körpern beigelegten Formeln könnte die relative Stellung der Hydroxyl- und Oxymethylgruppe insofern fraglich erscheinen, als noch nicht gezeigt ist, welche der beiden Oxymethylgruppen bei der Entmethylierung der Nitroopiensäure ihr Methyl verliert. Nachdem aber Wegscheider¹⁾ gezeigt hat, dass in seiner Normethylhemipinsäure das Hydroxyl zu einem der beiden Carboxyle in Orthostellung steht, war der erforderliche Beweis geliefert, sobald es gelang, durch Nitriren von Normethylhemipinsäure eine mit der obigen identische Normethylnitrohemipinsäure zu gewinnen. In der That erhielt ich eine völlig identische Säure, als ich Normethylhemipinsäure behufs Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure eindampfte. Das erhaltene Product schmolz bei 220^o, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und bildete auch leicht das oben beschriebene charakteristische saure Kalisalz. Auch zeigte diese Säure insofern gleiches Verhalten, als in der wässrigen Lösung ihres neutralen Ammoniumsalzes Silbernitrat-, Bleiacetat- und Baryumchloridlösung gelbe Niederschläge erzeugten. Das auf diese Weise erhaltene normethylnitrohemipinsäure Baryum, $C_6H(NO_2)(OCH_3)(OH)\left(\begin{array}{l} -CO \\ -CO \end{array} > Ba\right)$, wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.92	34.94 pCt.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

481. Friedrich Mayer: Zur Reduction des Trinitro- ψ -Cumols.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge früherer, im hiesigen Laboratorium über das Cumidin ausgeführter Arbeiten beabsichtigte ich, um möglicherweise zu einem neuen ψ -Cumidin $C_6H_2(C^1H_3)(C^3H_3)(C^4H_3)(NH_2)$ zu gelangen, das Nitrocumidin, welches Fittig und Laubinger²⁾ bei der Reduction des Trinitro- ψ -Cumols mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten hatten, weiter zu bearbeiten. Obgleich ich behufs Darstellung des-

¹⁾ Monatsh. für Chemie 3, 348.

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 151, S. 157.