

teristisch gruppirte Nadeln, welche aus durch Spaltung der Euxanthinsäure gebildetem und auskrystallisirtem Euxanthon bestehen.

Erhitzt man dann den getrockneten Bodensatz auf dem Sandbade zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man, auch wenn relativ wenig Euxanthon vorhanden, noch ein schönes Sublimat, welches dann weiter durch die Reaction mit Natriumamalgam<sup>1)</sup> als Euxanthon erkannt werden kann.

Durch die obigen Versuche ist der Nachweis geliefert, dass im thierischen Organismus in der That Euxanthon in seine Glycuronsäureverbindung, Euxanthinsäure, übergeführt wird. Es muss indessen hervorgehoben werden, dass die Menge der so gebildeten Euxanthinsäure im Verhältniss zum verfütterten Euxanthon immerhin eine geringe war.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 608. C. Liebermann: Zur Constitution der Azoopiansäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe zuerst<sup>2)</sup> geltend gemacht und Grüne<sup>3)</sup> hat dann mehrfache Beweise dafür beigebracht, dass die sogenannte Azoopiansäure von Prinz als das Anhydrid der *o*-Amidohemipinsäure, in welcher letztere erstere leicht überführbar ist, aufgefasst werden müsse. Der Schlussbeweis, die Rückverwandlung der *o*-Amidohemipinsäure in Azoopiansäure durch Wasserentziehung wollte uns aber nicht gelingen.

Dies ist mir nun, in Gemeinschaft mit Herrn Grüne, wenigstens insoweit geglückt, dass wir die *o*-Amidohemipinsäure in dieselbe Acetylazoopiansäure zu verwandeln vermochten, welche von Kleemann und mir<sup>4)</sup> durch Acetyliren der Azoopiansäure erhalten worden war.

Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, krystallisirtes *o*-amidohemipinsaures Natron (1 Theil) mit entwässertem Natriumacetat (2 Theile) und Essigsäureanhydrid (6 Theile) einige Minuten zu kochen. Die erstarrte erkaltete Mischung wird mit viel kaltem Wasser versetzt, und die zurückbleibende Acetylazoopiansäure (Acetylorthoamidoanhydrohempinsäure) abfiltrirt, auf Porcellan getrocknet und aus Benzol unter nachträglichem Zusatz von Ligroin umkrystallisirt.

1) Diese Berichte X, 1398.

2) Diese Berichte XIX, 352.

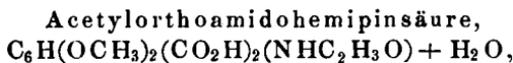
3) Diese Berichte XIX, 2299.

4) Diese Berichte XIX, 2287.

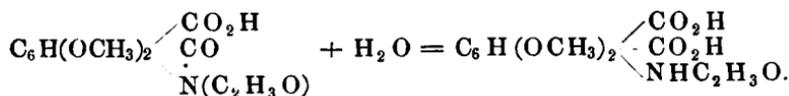
Die Verbindung erscheint dabei in den schönen, gelben, ungemein stark lichtbrechenden Nadeln von 165° Schmelzpunkt, welche Klee- mann und ich früher auf anderem Wege erhielten. Die Lösungen fluoresciren schön bläulich. Bei der Analyse ergab die Substanz die Zahlen der Acetylazoopiansäure:

Gefunden	Ber. für $C_6H(OCH_3)_2$	
		$\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \text{---} CO \\ \diagdown N \cdot C_2H_5O \end{array}$
C 54.81	54.35 pCt.	
H 4.33	4.15 »	
N 5.66	5.28 »	

Die so aus *o*-Amidohemipiansäure gewonnene Acetylazoopiansäure versuchten wir nun durch Abspaltung der Acetylgruppe in Azoopiansäure überzuführen. Als hierzu die Acetylazoopiansäure kurze Zeit mit Alkali erwärmt wurde, ging sie zwar alsbald in Lösung über und beim Ansäuern der letzteren fiel auch eine der Azoopiansäure äusserlich recht ähnliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure aus, die sich aber bei genauerer Untersuchung nicht als Azoopiansäure, sondern als:



erwies. Diese Säure lässt sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol zu hübschen, farblosen Nadeln umkrystallisiren, welche ein Molekül Wasser enthalten, das sich allerdings nicht austreiben lässt, ohne dass die Substanz theilweise die weiter unten beschriebene Veränderung erleidet. Die Lösungen der Acetylorthoamidohemipiansäure fluoresciren im Gegensatz zu denen der Acetylazoopiansäure nicht; man hat hieran ein Kennzeichen für den Uebergang der letzteren in erstere Verbindung, und kann damit leicht constatiren, dass dieser Uebergang bereits bei der Auflösung der Acetylazoopiansäure in kaltem verdünntem Alkali stattfindet. Aus der Acetylazoopiansäure bildet sich die Acetylorthoamidohemipiansäure durch Wasseraufnahme seitens der anhydri- sch gebundenen Orthosubstituenten nach folgender Gleichung:



Acetylorthoamidohemipiansäure wird beim Erwärmen auf 150° gelb, zwischen 160—170° zersetzt sie sich unter Schmelzen und lebhafter Gasentwicklung. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet
	für $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2(NH \cdot C_2H_5O) + H_2O$
C 48.18	47.84 pCt.
H 5.32	4.98 »

Auch längeres Erwärmen mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade treibt aus der Acetylazooceansäure die Acetylgruppe nicht aus. Da dieser Befund in Widerspruch mit früheren Angaben von Kleemann und mir (l. c.) stand, wonach Acetylazooceansäure im Gegentheil leicht zersetzlich sein sollte, so habe ich, gemeinsam mit Dr. Kleemann, eine vergleichende Untersuchung des früher von uns aus Azooceansäure mit dem jetzt auf anderem Wege erhaltenen Acetylproduct angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass beide Verbindungen in jeder Hinsicht identisch sind, und dass auch die aus Azooceansäure dargestellte Acetylazooceansäure sich mit verdünntem Alkali in Acetylorthoamidohemipinsäure verwandelt. Die so gewonnene Substanz ergab bei der Analyse genau die obigen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	48.00	47.84 pCt.
H	5.00	4.98 »
N	5.06	4.65 »

Zu unserer Angabe, dass die Acetylazooceansäure leicht Acetyl verliere, hatte uns die an sich ganz richtige Beobachtung veranlasst, dass verdünnt alkoholische Lösungen der Acetylazooceansäure schon bei 24stündigem Stehen ihre Fluorescenz verlieren. Diese Veränderung rührt aber, wie jetzt ersichtlich, nicht von der Abspaltung von Acetyl, sondern von dem Uebergang in Acetylorthoamidohemipinsäure her.

Die Festigkeit mit der die Acetylgruppe in der Verbindung gebunden ist, ist übrigens nicht besonders erstaunlich, nachdem durch vorstehende Versuche die von Kleemann und mir geäußerte Vermuthung erwiesen ist, dass die Acetylazooceansäure die Acetylgruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden enthält.

Ein für das gegenseitige Verhältniss von *o*-Amidohemipin- zur Azooceansäure interessantes Verhalten zeigt die Acetylorthoamidohemipinsäure beim Erhitzen auf 125°. Dabei nimmt diese ursprünglich farblose Substanz, indem sie tagelang fortwährend Wasser verliert, allmählig eine citronengelbe Farbe an, welche von der Bildung von Acetylazooceansäure herrührt. Letztere bildet sich dabei in einer der obigen Gleichung gerade entgegengesetzten Richtung durch Wasserabspaltung. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem die unveränderte Acetylamidohemipinsäure weit schwerer löslich ist, gelang es uns leicht, die gebildete Acetylazooceansäure völlig rein zu gewinnen.

Durch die vorstehenden Versuche dürften auch die letzten Zweifel bezüglich der Constitution der sogenannten Azooceansäure beseitigt sein.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.