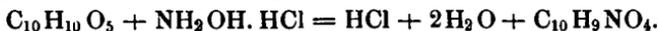


609. C. Liebermann: Ueber ein Isomeres des Hemipinimids.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem ¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass beim Kochen gleicher Moleküle Opiansäure und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung Hemipinimid nach folgender Gleichung entsteht:



Dieses Hemipinimid zeigt, wie ich damals ausführlich nachgewiesen habe in allen seinen Eigenschaften und Reactionen die weitgehendste Analogie mit dem bekannten Phtalimid.

Eine in erster Linie entstehende Opianoximsäure vermochte ich bei erneuten Versuchen ebensowenig wie früher aufzufinden. Dagegen habe ich festgestellt, dass wenn man die Reaction zwischen Opiansäure und salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lässt, an Stelle des Hemipinimids ein anderes Product entsteht.

Opianoximsäureanhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$. 6 g Opiansäure, 2.4 g salzsaures Hydroxylamin und 18 g 80procentigen Alkohols lösten sich bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln im Verlauf von drei Viertelstunden zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche nach 2—3 Stunden farblose Krystalle abzuscheiden begann, und dann bald vollständig zum Krystallbrei erstarrte. Die in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltenen Krystalle sind in kaltem Aceton oder Alkohol leicht löslich, aus Benzol lassen sie sich, eventuell unter Ligroinzusatz, gut umkrystallisiren. Sie bilden dann schöne lange Nadeln und besitzen dieselbe Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ wie das Hemipinimid. Diese Verbindung will ich jetzt als Opianoximsäureanhydrid bezeichnen, da dieser Name durch die Definition der früher so benannten Verbindung als Hemipinimid verfügbar geworden ist.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$
C	57.60	57.98	57.89	57.97 pCt.
H	4.70	4.49	4.47	4.34 >
N	—	7.08		6.76 >

Vom gleich zusammengesetzten Hemipinimid ist die Verbindung in jeder Hinsicht verschieden. Ihre alkoholischen Lösungen fluoresciren, im Gegensatz zu den schön fluorescirenden Hemipinimidlösungen, nicht. Sie schmilzt, langsam erhitzt, bei 114—115°, schnell erhitzt etwas höher, indem sich die geschmolzene Masse vorübergehend schön roth färbt und dabei ein höchst eigenthümliches Verhalten zeigt. Zugleich mit dem Schmelzen tritt nämlich eine von Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein, welche so heftig wird, dass die Masse dabei

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2275.

momentan ins Sieden geräth. Bei Anwendung von nur 2 g Substanz schnellte das in die schmelzende Masse eintauchende Thermometer, während die Temperatur des Bades nicht über 120° stieg, plötzlich von 117° auf 260° . Die geschmolzene Masse erstarrt dann gleich wieder zu gelben Krystallen, deren Schmelzpunkt nun erst gegen 220° liegt, und die nur einer Krystallisation aus Alkohol bedürfen, um sich als völlig reines bei 227° — 229° schmelzendes Hemipinimid zu erweisen. Diese beim Schmelzen quantitativ verlaufende Reaction besteht demnach in einer molecularen Umlagerung, die von einer so frappanten äusseren Erscheinung begleitet ist, dass dieser Fall sich vortrefflich dazu eignet, die Energieentwicklung bei der Umlagerung in einem Vorlesungsversuch zu zeigen.

In Anbetracht, dass das obige Opianoximsäureanhydrid aus derselben Mischung von Opiansäure, Hydroxylaminsalz und Alkohol in der Kälte entsteht, welche bei dem früheren Erwärmen Hemipinimid geliefert hatte, schien das Opianoximsäureanhydrid als die erste Phase dieser Reaction betrachtet werden zu müssen, welche erst beim Kochen der Lösung in Folge von Umlagerung Hemipinimid liefert. Dass dies thatsächlich der Fall ist, zeigte ein directer Versuch, bei welchem Opianoximsäureanhydrid mit Alkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt war, einige Zeit am Kühler gekocht, quantitativ in Hemipinimid überging. Auch beim Erwärmen der Lösung vom Opianoximsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure auf 100° findet die Umlagerung in Hemipinimid alsbald und quantitativ statt.

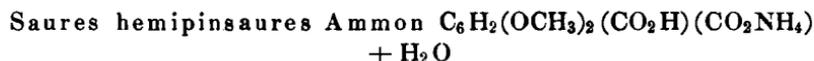
Die Säurenatur des Opianoximsäureanhydrids ist nur gering. In verdünnten Alkalien und Barytwasser löst es sich zwar in der Kälte auf, von Ammoniak wird es dagegen in der Kälte kaum gelöst. Versetzt man aber eine heissgesättigte wässrige Lösung der Substanz, welche beim Erkalten für sich eine sehr starke Ausscheidung der Substanz ergiebt, noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak, so bleibt beim Erkalten Alles gelöst. Eine durch schnelles Aufkochen des Opianoximsäureanhydrids mit Wasser erhaltene wässrige Lösung reagirt gegen Lakmuspapier neutral.

Nach dem Lösen des Opianoximsäureanhydrids in den alkalischen Mitteln erweist sich die Substanz übrigens bald als verändert, da sie aus diesen Lösungen durch Säurezusatz nicht wieder gefällt wird.

Das Opianoximsäureanhydrid erweist sich nun, wie der folgende Versuch zeigt, gerade so wie das Hemipinimid als ein Abkömmling der Hemipinsäure.

Während man nämlich Opianoximsäureanhydrid aus siedendem Eisessig unverändert umkrystallisiren kann, und ebenso aus kochendem Wasser, wenn man nur die heisse Lösung alsbald wieder abkühlt, verträgt es ein längeres Kochen mit Wasser nicht. Die Lösung nimmt vielmehr in letzterem Fall bald stark saure Reaction an und beim

Erkalten bleibt Alles gelöst. Beim Abdampfen erhält man, nach dem Abfiltriren einer geringen Menge gleichzeitig gebildeten Hemipinimids, hübsche wasserklare Nadeln, welche mit Alkohol und Aether schnell nachgewaschen, zur Analyse gebracht wurden und sich als:



erwiesen, welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt.

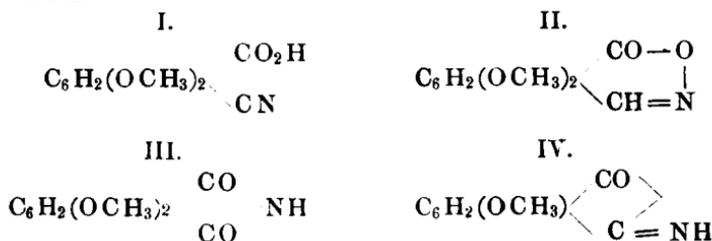
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O}$
C	46.11	45.98 pCt.
H	5.91	5.75 »
N	5.63	5.36 »

Das Krystallwasser durch Trocknen zu bestimmen gelang nicht; da dasselbe bei 70° noch nicht entweicht, bei $80-90^\circ$ aber ein Sintern der Substanz eintritt, bei welchem gleichzeitig auch Ammoniak und ein Sublimat, wahrscheinlich Hemipinsäureanhydrid, fortgeht. Nach mehrtägigem Trocknen bei $105-110^\circ$ war übrigens die Hauptmenge der Substanz in Hemipinimid übergegangen.

Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man das saure hemipinsaure Ammon in schönen wasserklaren Tafeln. Seine Lösung reagirt stark sauer und erforderte zur Neutralisation ziemlich genau 1 Aequivalent titrirten Alkalis. Aus der neutralen Lösung fällt Silbersalpeter den für hemipinsaures Silber charakteristischen schneeweissen Niederschlag, der übrigens, wenn auch viel spärlicher, durch Zusatz von Silberlösung zur Lösung des sauren hemipinsauren Ammons gleichfalls erhalten wird.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_6$
Ag	48.85	49.09 pCt.

Für eine aus Opiansäure und Hydroxylamin gebildete Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$, welche durch Wasseraufnahme in Hemipinsäure übergeht, kommen, wie früher¹⁾ angedeutet, hauptsächlich folgende vier Formeln in Betracht:

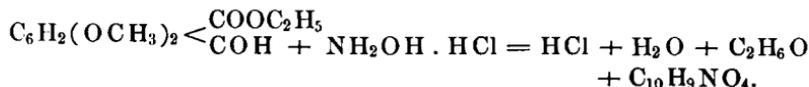


¹⁾ Diese Berichte XIX, 2275.

Formel I, nach welcher die Verbindung das Orthohalbnitril der Hemipinsäure wäre, ist für die neue Verbindung in Folge ihrer schwach ausgeprägten Säurenatur nicht besonders wahrscheinlich. Mit Formel II wären die Eigenschaften und namentlich die primäre Entstehungsweise der neuen Verbindung wohl vereinbar, und ist dementsprechend auch der Name der Verbindung gewählt. Aber auch Formel III und IV, welche die, den beiden jetzt gebräuchlichen des Phtalimids nachgebildeten Formeln des Hemipinimids sind, müssen für sie in Betracht gezogen werden. Diejenige der beiden bisher streitigen Formeln, welche man dem einzigen bisher bekannten Phtalimid zuerkennen wird, wird auch dem Hemipinimid wegen seiner durchgehends gleichen äusseren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Fluorescenz etc.) zukommen. Es wäre nun leicht möglich, dass die dann verbleibende zweite Hemipinimidformel dem obigen Opianoximsäureanhydrid zukäme, und dass wir hier beide Verbindungen, die der stabileren sowohl wie die der labileren Form, bereits vor uns hätten, deren eine bisher in der Phtalsäurereihe fehlt.

Es wäre gewiss von grossem Interesse, den obigen entsprechende Versuche mit der von Racine¹⁾ in Graebe's Laboratorium entdeckten Phtalaldehydsäure anzustellen, um die Frage nach der Existenz zweier analoger isomerer Verbindungen auch in der Phtalsäurereihe zu entscheiden. Nach Privatmittheilungen Graebe's scheinen aber die in seinem Laboratorium ausgeführten Versuche bisher noch zu keinem Isomeren des Phtalimids geführt zu haben.

Ein Derivat der bisher vergeblich gesuchten Opianoximsäure, den Opianoximsäureäther, $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH = NOH \end{matrix}$, hoffte ich dadurch zu erhalten, dass ich salzsaures Hydroxylamin in der Kälte auf eine alkoholische Lösung von Opiansäureäther in denselben molecularen und Verdünnungsverhältnissen, die oben für die Darstellung des Opianoximsäureanhydrids benutzt worden waren, wirken liess. Auch hier löste sich Alies, allerdings erst nach beträchtlich längerer Zeit, klar auf, und nach 12 Stunden war die ganze Masse zum Krystallbrei erstarrt. Es war aber nicht der gesuchte Aether, sondern auch hier lediglich Opianoximsäureanhydrid entstanden, indem bei der Reaction ausser Wasser auch Alkohol ausgetreten war:



Das so erhaltene Opianoximsäureanhydrid besass alle oben angeführten Eigenschaften und ergab bei der Analyse:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 778.

	Gefunden	Berechnet
C	57.89	57.97 pCt.
H	4.46	4.34 »

Bei dieser wie bei meiner früheren Arbeit über die Opiansäure bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Bergami, eifrigst unterstützt worden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

610. A. Hantzsch: Furfuranderivate aus Resorcin und Chloracetessigäther.

(Eingegangen am 2. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aehnlich wie die einwerthigen Phenole, aus welchen in Form ihrer Natriumverbindungen durch Chloracetessigäther zuerst Phenoxyacetessigäther, sodann Furfurancarbonsäureäther gebildet werden, vermögen auch polyvalente Phenole zu reagiren. Allerdings können hier mehrere Complicationen eintreten. So wird beispielsweise ein Dioxybenzol einmal in Form seiner Mononatriumverbindung auf Chloracetessigäther im Verhältnisse gleicher Moleküle einwirkend, hydroxylirte Cumaronderivate liefern, sodann aber auch, als Dinatriumverbindung mit der doppelten Menge Chloracetessigäther reagirend, Körper mit 2 Furfuranringen, Derivate von »Benzodifurfuranen«, bilden können. In vielen Fällen wäre ausserdem die Entstehung von Isomeren möglich, da sich der Furfuranring häufig in verschiedenem Sinne schliessen könnte.

In wie weit diesen Vermuthungen die Thatsachen entsprechen, ist zunächst durch Untersuchung des Resorcins in obiger Richtung festgestellt worden. Hier wie bei *m*-Derivaten überhaupt, ist eine Ringschliessung in doppeltem Sinne, also die Bildung von je 2 isomeren Oxy- und Difurfuranderivaten möglich. Genau wie nach der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *m*-substituirtten Aminien 2 isomere Chinolinkörper entstehen könnten, und zum Theil auch beobachtet worden sind¹⁾, welche nach O. Fischer als Meta- und Anaderivate unterschieden werden, so könnten *m*-substituirtte Phenole bei dieser in vieler Hinsicht analogen Reaction ebenfalls zur Bildung zweier Cumaronderivate

¹⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. 7, 139; v. Miller und Kinkelin, Ber. 1885, 1900.