

schieden sich schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Unter dem Mikroskope liessen sich ganz deutlich zwei verschiedenen krystallisirende Substanzen erkennen, doch schlugen alle Versuche zur Trennung der beiden Verbindungen in Folge der nahezu gleichen Löslichkeit derselben fehl, so dass von einer Gewinnung der reinen Oxysäure auf diesem Wege, der ein Gelingen nur unter Anwendung grosser Substanzmengen erwarten liess, Abstand genommen werden musste.

Um aber doch einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Reaction zu gewinnen, wurde die bei 110° getrocknete Substanz analysirt.

0·2037 g Substanz lieferten 0·0677 g Wasser, 0·3412 g Kohlendioxyd und 0·0675 g Bariumcarbonat; hieraus wurden nach Zusatz von Kaliumbichromat noch 0·0141 g Kohlendioxyd erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{13}H_{15}O_6)_2Ba$	$(C_{10}H_9O_5)_2Ba$
C	45·67	46·49	43·24
H	3·69	4·47	3·24
Ba	23·04	20·41	24·68

Die gefundenen Zahlen weisen, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, demnach darauf hin, dass das analysirte Bariumsalz ein Gemisch von opiansaurem Baryt mit der Bariumverbindung der gesuchten Oxysäure ist, und zwar würde sich daraus ein Gehalt von 30% Opiansäuresalz berechnen.

Um noch auf andere Weise darzuthun, dass thatsächlich ein Gemisch der beiden genannten Verbindungen vorlag, wurde die Bariumverbindung mit Salzsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Äther extrahirt. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde zur Überführung der etwa vorhandenen Opiansäure in den charakteristischen Äthylester mit Alkohol gekocht und die so erhaltene Lösung erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden dann noch mehrmals aus Alkohol umkrystal-

lisirt, wodurch sich zwei verschiedene Substanzen gewinnen liessen; die eine, bei 118° schmelzende, erwies sich als das regenerirte ursprüngliche Keton, während die zweite, bei 92° schmelzende, durch verschiedene Reactionen, besonders die von Goldschmiedt¹ angegebene mit Cyankalium, als Opiansäureäthyl- ψ -Ester² sich erkennen liess. Es tritt demnach durch kochendes Barytwasser partiell eine Spaltung des Ketons, analog der beim Mekoninmethylphenylketon bei der Einwirkung von kochenden Alkalien beobachteten ein; der grössere Theil desselben aber wird in das Bariumsals der entsprechenden Oxysäure übergeführt.

Falls der Zerfall des Ketons durch siedendes Barytwasser wirklich nur auf einen Theil beschränkt bleibt, musste sich umgekehrt auch Opiansäure mit Aceton durch eine siedende Lösung von Barythydrat condensiren lassen.

Der Versuch bestätigte auch thatsächlich diese Erwartung.

2 g Opiansäure wurden mit der entsprechenden Menge Aceton und überschüssigem, kalt gesättigtem Barytwasser zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf Kohlendioxyd eingeleitet, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Nach Zusatz von Alkohol und Äther schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Aus dieser Flüssigkeit liess sich durch Äther eine krystallinische Substanz extrahiren, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 118° zeigte. Es war also in der That Mekonindimethylketon entstanden.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Nach den Untersuchungen von Glücksmann³ gibt Aceton bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat Brenztraubensäure; ebenso wird auch Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure oxydirt.

¹ Monatshefte für Chemie, XIII, S. 53.

² Ebenda, XIII, S. 252.

³ Ebenda. X, S. 770.

Es war demnach zu erwarten, dass das Mekonin-dimethylketon bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die entsprechende Ketonsäure, d. i. Mekoninbrenztraubensäure liefern würde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Keton in 1 l Wasser vertheilt, 5 cm³ Normalkalilauge zugefügt und die Flüssigkeit am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Ketons erwärmt. Hierauf wurde abgekühlt und langsam eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser zufließen gelassen. Bald trat Entfärbung ein, worauf vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt wurde. Letzteres wurde bis zur Erschöpfung mit Wasser ausgekocht, die so erhaltene Flüssigkeit mit dem Filtrate vereinigt, genau mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisirt und auf ein geringes Volumen eingedampft.

Durch Extraction mit Äther liess sich daraus eine Substanz isoliren, deren Schmelzpunkt mit dem der Öpiansäure übereinstimmte. Zur Feststellung der Identität wurde dieselbe durch Kochen mit Alkohol esterificirt, und zeigte auch der so erhaltene Ester im Schmelzpunkt sowohl, als auch in der Reaction mit Cyankalium vollständige Übereinstimmung mit dem Opian-säureäthyl- ψ -Ester.

Um das zweite Spaltungsproduct, das entweder Aceton oder sein Oxydationsproduct sein musste, nachzuweisen, wurde der Versuch unter denselben Verhältnissen wiederholt, diesmal aber mit Phosphorsäure angesäuert und hierauf destillirt.

Das stark saure Destillat gab die Reactionen der Ameisensäure, und nach Zerstörung derselben durch Kochen mit Quecksilberoxyd noch die der Essigsäure. Es war demnach die Oxydation nicht in dem vermutheten Sinne verlaufen.

Auch eine bei -10° C. ausgeführte Oxydation lieferte kein anderes Resultat.

Durch nachstehenden Versuch sollte nun entschieden werden, ob, was schon nach dem Verhalten des Mekonin-dimethylketon gegen Barythydrat unwahrscheinlich schien, die Spaltung des Ketons durch das Alkali erfolgte oder ausschliesslich durch den oxydirenden Eingriff des Kaliumpermanganats.

1 g Keton wurde mit Kalilauge von fünfmal stärkerem Gehalt als zur Oxydation verwendet worden war, gekocht, hierauf mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein geringes Volumen eingedamft.

Der Schmelzpunkt der sich hiebei ausscheidenden Krystalle liegt bei 117°, stimmt also mit dem des Ausgangsmateriales überein.

Es ist demnach die Bildung von Opiansäure bei der bei niederen Temperaturen durchgeführten Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht auf Alkaliwirkung zurückzuführen, nachdem eine Spaltung desselben in viel grösserer Concentration selbst bei Kochhitze nicht beobachtet werden konnte.

Hydrazon des Mekonindimethylketons.

Um das Hydrazon dieses Ketons zu erhalten, wurden 2 g Keton mit 2 g Phenylhydrazin drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, der Rohrinhalt in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich harzige Flocken ausschieden. Beim Zusatz von concentrirter Salzsäure zur heissen Flüssigkeit ging der grösste Theil wieder in Lösung, worauf mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Die zweite Fällung gab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkte 159—160°.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen:

0·2577 g Substanz gaben 0·1387 g Wasser und 0·6316 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_2$
C	66·84	67·05
H	5·98	5·88

In Analogie mit dem Mekoninmethylphenylketon wäre zu erwarten gewesen, dass sich auch ein Dihydrazon¹ hätte dar-

¹ Siehe Anhang.

stellen lassen. Allein trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diese Verbindung zu erhalten.

Ebenso scheiterten auch die vielfach angestellten Versuche, die Oxime dieses Ketons zu gewinnen.

Einwirkung von siedendem Bromwasser.

2 g Substanz wurden längere Zeit mit Bromwasser unter zeitweiligem Ersatz desselben gekocht, wobei sich ein braungelbes Öl ausschied. Von demselben wurde heiss filtrirt und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 124° aus, die aus Wasser mehrmals umkrystallisirt wurden.

Dieselben waren, wie sich leicht nachweisen liess, bromhältig.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen:

0.2695 g Substanz gaben 0.0923 g Wasser und 0.4640 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3Br$
C	46.96	47.41
H	3.85	3.95

Es hatte sich demnach bei dieser Reaction ein bromhältiger Körper gebildet, und zwar ist Ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt worden, der Körper daher als Monobrommekonindimethylketon zu bezeichnen.

Dimekonindimethylketon.

Ausser dem hauptsächlich entstehenden, vorstehend eingehender untersuchten Keton erhielt Goldschmiedt bei der Condensation von Opiansäure mit Aceton in geringer Menge einen Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{22}O_9$ und dem Schmelzpunkte 150° , der als Dimekonindimethylketon bezeichnet werden soll, und über den ich im Folgenden ebenfalls Einiges mittheilen will.

Einwirkung von Baryhydrat auf das Dimekonindimethylketon.

2 g Keton wurden mit concentrirtem Barytwasser längere Zeit gekocht, hierauf in die heisse Flüssigkeit Kohlendioxyd eingeleitet, filtrirt und das gelb gefärbte Filtrat eingedampft. Als keine Krystallisation eintrat, wurde mit Alkohol versetzt, worauf reichliche Mengen von Krystallen ausfielen, die in Wasser gelöst und abermals mit Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, gefällt wurden.

Man erhält so feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, aber unter dem Mikroskope ebenso wenig wie im früheren Falle ein homogenes Product vorstellen.

Es gelang auch hier, mit Rücksicht auf die geringe Quantität verfügbarer Substanz, nicht, eine Trennung der Bariumsalze durchzuführen.

Nach einem ähnlichen Verfahren, wie ich es beim Mekonindimethylketon beschrieben habe, gelang auch hier der Nachweis, dass das Keton theilweise in Opiansäure und Aceton gesetzt, während ein grosser Theil in die Bariumverbindung der entsprechenden Oxyssäure übergeführt worden war. Es wurde nämlich ein Theil der Barytsalze mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Äther extrahirt.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die in heissem Wasser leicht löslich war und beim Erkalten wieder in farblosen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag bei 140° C.

Um eventuell beigemengte Opiansäure abzutrennen, wurde jetzt mit Alkohol gekocht und hierauf erkalten gelassen.

Nun liessen sich zweierlei Krystalle gewinnen, von denen die schwerer löslichen bei 150° C. schmolzen und die Eigenschaften des Dimekonindimethylketons zeigten, während die leichter löslichen bei 92° schmolzen und sich mit dem Opiansäure- ψ -Ester identificiren liessen. Es gestalten sich demnach die Verhältnisse beim Behandeln mit Barytwasser analog jenen beim Mekonindimethylketon beobachteten, indem ein Theil in Opiansäure und Aceton zerfällt, während

ein beträchtlicher Theil in das Bariumsalz der dem Lactone entsprechenden Oxysäure übergeht.

Als ich das Dihydrazon des Mekoninmethylphenylketons¹ beschrieb, habe ich mich auf ein analoges aus einem Lactone, und zwar dem Phtalid, von Victor Meyer und Münchmeyer² dargestelltes Hydrazon bezogen, da es mir entgangen war, dass die Angabe von Victor Meyer und Münchmeyer später durch W. Wislicenus³ eine Berichtigung erfahren hat, wonach Phtalid sich wohl mit Phenylhydrazin verbindet, aber additionell, ohne Austritt von Wasser.

Herr Prof. Wislicenus hatte die Freundlichkeit, Herrn Prof. Goldschmiedt auf dieses Versehen aufmerksam zu machen; ich habe desshalb den beschriebenen Versuch nochmals ausgeführt und dabei dieselben Resultate erhalten, wie ich sie seinerzeit beschrieben hatte. Gleichzeitig habe ich constatirt, dass Wislicenus' Phtalid-Verbindung auch bei der, bei der Darstellung meines Hydrazons eingehaltenen Temperatur von 130° entsteht, und dass eine Wasserabspaltung demnach hier auch unter diesen Verhältnissen nicht eintritt.

Zu dem gleichen Resultate sind auch Richard Meyer und Erich Saul⁴ inzwischen gelangt. Aus den Mittheilungen dieser Forscher geht ferner hervor, dass es ihnen gelungen ist, aus zwei Lactonen, dem Fluoran und dem Diphenylphtalid Verbindungen mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu erhalten. Im letzten Hefte der Berliner Berichte theilt überdies Ephraim⁵ mit, dass er einen ähnlichen Vorgang beim Benzalphtalid beobachten konnte.

Beiden Autoren scheint meine Mittheilung entgangen zu sein, durch welche zum ersten Male die Verbindung eines

¹ Monatshefte für Chemie, XIII, S. 667.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XIX, S. 1706.

³ Ebenda, XX, S. 401.

⁴ Ebenda, XXVI, S. 1271.

⁵ Ebenda, XXVI, S. 1376.

Lactons mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt sichergestellt worden ist.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so schliesse ich mich gerne der brieflich von Prof. Wislicenus vorgeschlagenen und auch von Richard Meyer und Erich Saul, sowie von Ephraim vertretenen Ansicht an, dass die Condensation wahrscheinlich unter Bildung stickstoffhaltiger Ringe stattfindet.
