

187. S. Kleemann: Zur Reduction der Nitroopiansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Nachdem durch die Untersuchungen Liebermann's¹⁾ nachgewiesen und durch die Arbeiten Grüne's²⁾ bestätigt war, dass die von Prinz³⁾ aus der Nitroopiansäure durch Reduction mit Zinnchlorür erhaltene Säure nicht, wie dieser annahm, als Azoopiansäure, sondern als Anhydro-*o*-Amidohemipinsäure aufzufassen sei, war es wünschenswerth, auf eine für die Darstellung von Azoverbindungen übliche Weise die wahre Azoopiansäure herzustellen, um ihre Eigenschaften mit denen der Prinz'schen Säure zu vergleichen.

Ich hoffte, durch Darstellung einer Azoxyverbindung nach der von Klinger⁴⁾ angegebenen Methode und nachherige Reduction der Azoxsäure zum Ziele zu gelangen.

Einwirkung von Natriummethylalkoholat auf Nitroopiansäure.

In einer ohne jegliche Abkühlung hergestellten, daher concentrirten Lösung von 1 Theil Natrium in 12 Theilen Methylalkohol löst sich 1 Theil feingepulverter Nitroopiansäure bei einigem Schütteln leicht mit gelber Farbe auf. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen auf 50—60°, beginnt eine mit der Zeit fortschreitende Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Natriumsalzes. Nach etwa 24 stündigem Stehen lassen sich mit Hülfe der prägnanten von Liebermann⁵⁾ angegebenen Phenylhydrazin-reaction kaum noch Spuren von Nitroopiansäure nachweisen. Man verdünnt mit viel Wasser, wobei sich der ausgeschiedene Krystallbrei leicht löst, und erhält durch Ansäuern der gelbbraunen Lösung mit Salzsäure eine krystallinische Fällung, welche aus einer neuen, durch geringe Mengen einer neutralen Substanz verunreinigten Säure besteht. Zur Reinigung löst man in Sodalösung, filtrirt von einigen Flocken ab und fällt wiederum mit einer Mineralsäure. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, erscheint die neue Säure in langen, feinen Nadeln von fahler, gelbgrüner Farbe, die sich schon durch ihre Form wesentlich von der körnig-krystallinischen Nitroopiansäure, aus welcher sie entstanden, unterscheiden.

Die Analyse der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten und im Toluolbad getrockneten Substanz ergab C: 49.73 pCt., H: 4.16 pCt., N: 6.32 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 352 und 2920.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2299.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] Bd. 24, S. 362.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 863.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 763.

Diese Zahlen stimmen am besten für eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_6$, für welche sich berechnen: C: 50.21 pCt., H: 3.76 pCt., N: 5.86 pCt. Die Säure ist demgemäß und nach der Analyse ihres weiter unten beschriebenen Silbersalzes nicht als Azoxy-, sondern als eine Nitrooopiansäure anzusprechen.

Die Nitrooopiansäure ist in Wasser, selbst in heissem, ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol, schmilzt bei 175—176° zu einer schwach braun gefärbten Flüssigkeit, die sich gegen 250° unter Bläschenentwicklung zersetzt und löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien, auch in Barytwasser mit gelber Farbe. Die Barytlösung bleibt selbst bei längerem Kochen klar. Mit Phenylhydrazin reagiert die Nitrooopiansäure unter den Umständen, unter welchen Nitroopiansäure einwirkt, nicht. Gegen Oxydationsmittel zeigt sie sich beständig; es gelang mir nicht, sie in Nitroopiansäure überzuführen.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt ca. 50 pCt. der angewandten Nitrosäure.

Nitrooopiansaures Silber, $C_{10}H_8NO_6Ag$, wird aus der von überschüssigem Ammoniak durch vorsichtiges Erwärmen befreiten ammoniakalischen Lösung durch Fällen mit Silbernitrat in Form eines aus feinen verfilzten, nahezu farblosen Nadeln bestehenden Krystallbreies erhalten. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NO_6Ag$
Ag 31.44	31.21 pCt.

Am schärfsten charakterisiert wird die Nitrooopiansäure durch ihr Verhalten verschiedenen Reductionsmitteln gegenüber. Während sie mit salzsaurer Zinnchlorürlösung behandelt die Amidoopiansäure, nicht, wie man erwarten könnte, die Anhydro-o-Amidohemipinsäure liefert, giebt sie unter dem reducirenden Einfluss von Zinkstaub und Ammoniak eine der wahren Azoopiansäure sehr nahe verwandte Azo-säure.

Amidoopiansäure, $C_{10}H_9NH_2O_5$. 1 Theil Nitrooopiansäure wird in der Siedehitze in Wasser gelöst und zur kochenden, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit eine Lösung von 5 Theilen Zinnchlorür in 18 Theilen Salzsäure (1.19) gesetzt. Man kocht nun so lange, bis die Lösung völlig farblos wird; eine herausgenommene Probe darf nach genügend langem Kochen beim Abkühlen keinerlei Ausscheidung mehr geben. Concentriert man die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung, so erhält man eine hübsche Krystallisation glänzender, farbloser Nadeln, die nichts Anderes, als die chlorwasserstoffsäure Amidoopiansäure sind. Sie werden abgesaugt und im Vaccum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

In Wasser löst sich diese Verbindung leicht auf, aber schon nach kurzem Stehen oder bei Berührung mit einem Glasstab erfolgt die

Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, die sich bei näherer Prüfung als die freie Amidoopiansäure erweist.

Die chlorwasserstoffsaure Amidoopiansäure spaltet also schon in der Kälte durch Wasser Salzsäure und zwar vollständig ab. Die Letztere wurde denn auch in der Weise bestimmt, dass eine gewogene Menge der Substanz mit Wasser geschüttelt, die ausgeschiedene Amidoäure abfiltrirt und das Filtrat durch Silbernitrat gefällt wurde.

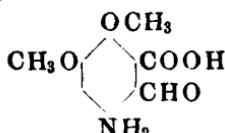
Gefunden Ber. für $C_{10}H_9O_5NH_2 \cdot HCl$:
 H Cl 13.99 13.96 pCt.

Die Analyse der Amidoopiansäure führte zu folgenden Zahlen:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NH_2O_5$:
C 52.83	53.33 pCt.
H 5.14	4.89 >
N 6.28	6.22 >

Die Amidoopiansäure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 220° sich zu bräunen und färbt sich dann immer dunkler. In Ammoniak löst sie sich ohne Farbenerscheinung, in Natron- und Kalilauge, auch in Barytwasser dagegen mit schön blauvioletter Farbe, die beim Schütteln wohl in Folge einer Oxydation intensiver wird. Die Lösung in Barytwasser setzt beim Kochen einen schmutzig graubraunen, flockigen Niederschlag ab. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure nach längerem Stehen gefällt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des amidoopiansauren Ammoniums eine grüne, leicht veränderliche Färbung:

Die Amidoopiansäure



müsste als Orthoamidoaldehyd, ähnlich wie der *o*-Amidobenzaldehyd, sich mit Aceton und Aldehyd condensiren lassen. In dieser Richtung angestellte Versuche haben mir indess bis jetzt noch kein befriedigendes Resultat ergeben.

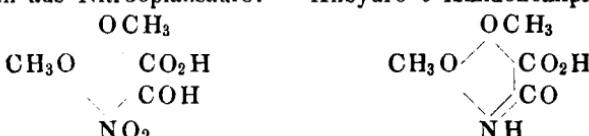
Acetylverbindung. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidoopiansäure oder auf ein Gemenge der chlorwasserstoffsauren Amidosäure und Natriumacetat beschränkt sich nicht auf den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch den Acetylrest, sondern es tritt, wie die Analysen zeigen, dabei gleichzeitig eine Condensation zweier Moleküle unter Abspaltung eines Moleküls Wasser ein.

	Gefunden			Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_{11}$
	I.	II.	III.	
C	55.93	55.31	—	55.81 pCt.
H	5.31	5.33	—	4.65 >
N	—	—	5.41	5.43 >

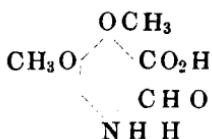
Die Verbindung ist körnig-krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwer in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig und schmilzt zwischen 232 und 233° unter Gasentwicklung. Natronlauge nimmt sie ohne Farbenveränderung auf; durch Salzsäure wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In abgeblasener Salpetersäure (1.48) löst sie sich mit intensiv dunkelrother Farbe. Concentrirt Schwefelsäure wirkt weiter condensirend auf die Verbindung ein; die dabei entstehenden Producte habe ich indess nicht näher verfolgt.

Es ist leicht einzusehen, warum die Nitrooopiansäure bei der Reduction mit Zinnchlorür ein anderes Product liefert als die Nitroopiansäure.

Wenn aus Nitroopiansäure: Anhydro-*o*-Amidohemipinsäure:



entsteht, so muss man annehmen, dass als Zwischenproduct Amidoopiansäure:



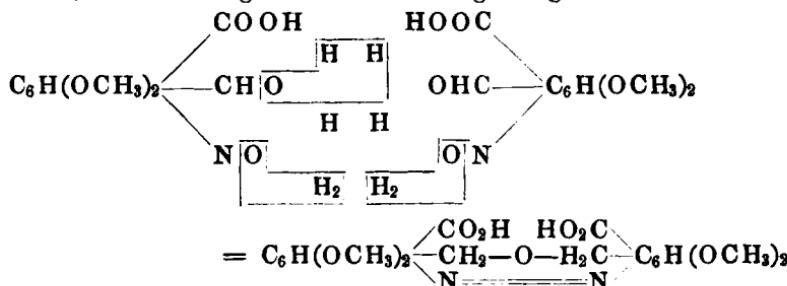
sich bildet, in welcher 2 Wasserstoffatome durch ein noch intact gebliebenes Sauerstoffatom der Nitrogruppe als Wasser weggenommen werden. Sobald aber in der Nitrososäure eine Reduction eingetreten ist, so ist kein Sauerstoffatom mehr disponibel und die Reaction muss bei dieser Phase abschliessen.

Reduction der Nitrooopiansäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak.

Es erfordert einige Uebung, um nach kurzem Aufkochen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrooopiansäure mit viel Zinkstaub in der filtrirten Lösung durch vorsichtiges Ansäuern zuerst mit Essigsäure und dann mit Salzsäure eine reingelbe krystallinische Fällung einer neuen Säure zu erhalten. Es ist nöthig, sobald die Reactionsmasse zu schäumen beginnt, möglichst rasch zu filtriren. Das Filtrat zeigt eine hellgelbe Farbe, die aber sehr rasch dunkler wird. Durch Zusatz von schwefriger Säure vor dem Fällen mit Salzsäure lässt sich dies jedoch vermeiden. Das gelbe Reactionsproduct, dessen Ausbeute übrigens zu wünschen übrig lässt, kann aus den üblichen Lösungsmitteln nicht umkristallisiert werden und wird daher durch öfters Lösen in kohlensaurem Natron und Wiederfällen mit Salzsäure analysen-rein erhalten.

	Gefunden		Ber. für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₉
	I.	II.	
C	55.73	55.92	55.56 pCt.
H	4.90	5.20	4.63 >

Die Verbindung kann nach ihrer Entstehung, ihrer Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften als eine Azosäure aufgefasst werden, deren Bildung nach der Gleichung erfolgt:



d. h. der Sauerstoff der Nitrosogruppe wird fortgenommen; statt dass sich aber Wasserstoff an den Stickstoff lagert, tritt eine Reduction der aldehydischen Gruppe zu Alkohol und gleichzeitig eine Wasserspaltung ein.

Diese Azosäure schmilzt gegen 245° unter Zersetzung, löst sich in Alkalien mit gelber und in concentrirter Schwefelsäure mit schöner intensiver Purpurfarbe. Beim Verdünnen der Lösung in Schwefelsäure fällt sie unverändert aus. Mit Methyl- oder Aethylalkohol und Salzsäuregas behandelt liessen sich Ester nicht erhalten. In der Lösung des Ammonsalzes ruft Eisenchlorid einen flockigen braunen Niederschlag hervor.

Silbersalz, C₂₀H₁₈Ag₂N₂O₉. Die Säure wird in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak weggedunstet. Silbernitrat fällt alsdann das Silbersalz in braungelben, amorphen Flocken, die sich ohne Zersetzung zu erleiden, mit Wasser kochen lassen und aus der heissen Lösung in Form mikroskopischer Nadelchen erscheinen. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Alkohol und der berechneten Menge Jodaethyl glatt den Ester, so dass die Darstellung des letzteren mit der quantitativen Bestimmung des Silbers zusammen ausgeführt wurde.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ Ag ₂ N ₂ O ₉
Ag	33.84	33.44 pCt.

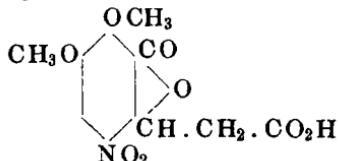
Ester, C₂₀H₁₈(C₂H₅)₂N₂O₉. Bildet gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 101°. In Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₉
C	59.48	59.01 pCt.
H	6.36	5.74 >

Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe Azosäure zum Theil auch bei kurzem Kochen von Nitroopiansäure mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht, da die regenerirte Nitroopiansäure dann mit Schwefelsäure eine Purpurfärbung, allerdings nicht so intensiv wie die reine Azosäure, liefert.

Hat auch die Entstehung einer Azoverbindung auf die eben beschriebene Weise an sich nichts Auffälliges, so wäre es doch von Wichtigkeit, die Existenz derselben durch die Darstellung analoger Verbindungen auf demselben Wege zu bekräftigen. Die für diese Versuche geeigneteste Säure wäre allerdings eine aus der jüngst von Racine¹⁾ dargestellten Aldehydophtalsäure vielleicht erhältliche *o*-Nitroaldehydophtalsäure. Da aber die Untersuchungen des Hrn. Racine noch nicht abgeschlossen sind, habe ich vorläufig einen einfacheren Fall ins Bereich dieser Untersuchung gezogen.

Azomekoninessigsäure, $(C_{12}H_{11}NO_6)_2$. Die von Liebermann und mir²⁾ jüngst beschriebene *o*-Nitromekoninessigsäure



lässt sich in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit. Beim kurzen Aufkochen derselben mit Zinkstaub wird die Lösung farblos, nimmt aber während des Filtriren wieder eine braune Farbe an. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Salzsäure erhält man eine der aus Nitroopiansäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak gewonnenen Azosäure sehr ähnliche, gelbe, krystallinische Fällung. Zur Reinigung löst man in Natriumcarbonat und fällt wiederum mit Essigsäure.

Die gefundenen Zahlen für C: 53.78 pCt., H: 4.27 pCt., N: 5.65 pCt. stimmen am besten für die wahre Azomekoninessigsäure $(C_{12}H_{11}NO_6)_2$, für welche sich berechnen C: 54.42 pCt., H: 4.15 pCt., N: 5.29 pCt.

Die Azomekoninessigsäure löst sich in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol beim Erwärmen, jedoch nicht ohne Zersetzung, da sie auf Zusatz von Wasser nicht mehr in gelben, sondern in braungrünen Krystallen ausfällt. Bei 250° bräunt sich dieselbe, um bei 257° unter Verkohlung zu schmelzen.

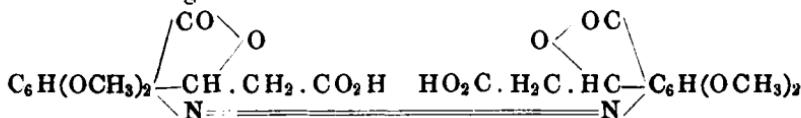
Wie die aus der Nitroopiansäure dargestellte Azosäure sich vor allen zur Opiansäuregruppe gehörigen Säuren durch eine auffallend schöne purpurrote Farbenreaction mit Schwefelsäure auszeichnet, so

¹⁾ Diese Berichte XIX, 778.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2295.

giebt auch die Azomekoninessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine intensive Farbenreaction, indem sie die Schwefelsäure tief blau-violett färbt. Aus der Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser die Säure unverändert zurückgewonnen.

Während also bei Behandlung der Nitrosoopiansäure mit Zinkstaub und Ammoniak neben der Reduction zu Azosäure eine Condensation unter Wasseraustritt erfolgt, wird die Nitromekoninessigsäure, offenbar weil sie der aldehydischen Gruppe entbehrt, in die wahre Azomekoninessigsäure:



übergeführt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

188. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber die
Esterificirung der Opiansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Eine sehr auffallende Eigenschaft zeigt die Opiansäure in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich esterificirt. Als wir Opiansäure mit käuflichem reinen Aceton kochten, bemerkten wir zuerst die Bildung einer im Gegensatz zur Opiansäure in kaltem Ammon unlöslichen Substanz, welche wir zunächst für eine Verbindung von Opiansäure mit Aceton anzusehen geneigt waren. Eine ganz ähnliche Verbindung bildet sich beim Kochen von Opiansäure mit Aldehyd. Die Bildung der erstenen Verbindung blieb aber aus, als ganz reines, aus der Bisulfit-Verbindung dargestelltes Aceton angewandt wurde, und konnte daher kaum von der Wirkung des letzteren auf Opiansäure herrühren. Dagegen gab reiner Methylalkohol schon bei halbstündigem Kochen mit Opiansäure genau dieselbe Verbindung wie das Aceton, während mit Aethylalkohol die nämliche Substanz wie bei Anwendung des Aldehyds entstand. Die Reaction röhrt also von dem dem Rohaceton resp. Rohaldehyd beigemischten Methyl- resp. Aethylalkohol her. Die Substanz aus Aethylalkohol und Opiansäure ist identisch mit dem schon von Wöhler dargestellten Opiansäureäthyläther, wie nicht allein die Elementaranalysen: