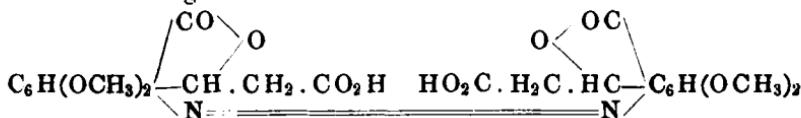


giebt auch die Azomekoninessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine intensive Farbenreaction, indem sie die Schwefelsäure tief blau-violett färbt. Aus der Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser die Säure unverändert zurückgewonnen.

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 Rohacetone 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:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O_5(C_2H_5)$
C 59.75	60.51 pCt.
H 5.89	5.88 »

sondern auch die quantitative Bestimmung der in ihm enthaltenen Opiansäuremenge ergab. Für letzteren Zweck braucht man den Opiansäureäther nur in einer gewogenen Platinschale bis zu seiner bald erfolgenden völligen Auflösung mit Wasser aufzukochen, den Schaleninhalt zur Trockne zu verdampfen und Alles bei 100° bis zum constanten Gewicht zu trocknen.

Gefunden wurden so 88.17 pCt. Opiansäure, während der Opiansäureäthyläther 88.23 pCt. Opiansäure enthält.

In gleicher Weise gab der obige Opiansäuremethyläther

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O_5(CH_3)$
C 58.47	58.93 pCt.
H 5.51	5.36 »

an und Opiansäure

Gefunden	Berechnet	
	I	II
93.73	93.67	93.74 pCt.

Aehnlich wurde auch der Opiansäurepropylester aus Opiansäure durch Kochen mit Propylalkohol leicht erhalten.

Von etwa unangegriffener Opiansäure lassen sich diese Aether leicht durch kaltes Ammon trennen, desgleichen durch ihre Löslichkeit in kaltem Benzol. Der Methyläther schmilzt bei 102° , der Aethyläther bei 92° , der Propyläther bei 103° .

Ebenso leicht wie sich diese Aether bilden, werden sie auch wieder zersetzt z. B. durch ganz kurzes Aufkochen mit Wasser. Diese Eigenthümlichkeiten mögen vielleicht mit der besonderen Constitution der Opiansäure als *o*-Aldehydsäure zusammenhängen.

Die Darstellung und Wiederzerersetzung des Methylesters gibt übrigens ein vortreffliches Mittel zur Reinigung der Opiansäure ab, welche dabei, was sonst schwer erreichbar in blendend weissen Krystallen erhalten wird.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.