

Während also bei Behandlung der Nitrosopiansäure 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:



Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

(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 ersteren 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 rührt 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:

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 Opian-säureäther nur in einer gewogenen Platinschale bis zu seiner bald erfolgenden völligen Auflösung mit Wasser aufzukochen, den Schalen-inhalt zur Trockne zu verdampfen und Alles bei 100° bis zum constanten Gewicht zu trocknen.

Gefunden wurden so 88.17 pCt. Opiansäure, während der Opian-säureäthyläther 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 Wiederzersetzung des Methylesters giebt 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.