

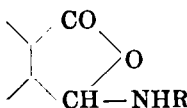
372. C. Liebermann: Zur Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren. (II).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

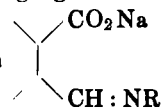
Meine gleichbetitelt frühere Untersuchung¹⁾ habe ich noch etwas weiter fortgesetzt, um zu sehen, ob die mehr beiläufigen Gruppen in den verschiedenen *o*-Phtalaldehydsäuren die Reaction der Letzteren gegen Basen mehr nach dem einen oder anderen Sinne ihrer tautomeren Formeln beeinflussen möchten.

Zur Einwirkung gelangten substituirte (Brom-, Nitro-) Opian-säuren, sowie Methylnoropiansäure; Hr. Glogauer (siehe d. folg. Abhdlg.) hat auf meine Veranlassung die *o*-Phtalaldehydsäure selbst noch etwas näher untersucht.

Brom- und Nitroopiansäure reagirten mit primären und secundären aromatischen Basen der Opiansäure ganz analog nach der Oxyphthalid-

form  ; nur schien bei den Verbindungen der Brom-

opiansäure mit primären Basen der Uebergang der Oxyphthalidform

in das Natriumsalz der normalen Form  durch Ein-

wirkung kalter Sodalösung schneller zu verlaufen, als bei der Opian-säure. Dies ist indessen unter gleichen Versuchsbedingungen nicht der Fall, und rührte davon her, dass statt des früheren kurzen Auf-schüttelns und Stehenlassens mit Sodalösung jetzt fortlaufendes Schütteln im Maull'schen Schüttelapparate in Anwendung kam.

Hierbei hat es sich ganz allgemein herausgestellt, dass die Auflösung in Soda viel schneller, als früher angegeben, erfolgt. Mit 1 pCt. Sodalösung genügt meist ein 15 Minuten langes Schütteln, um die Auflösung wenigstens der grössten Hauptmenge nach zu vollenden.

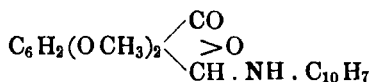
Bald nach der Lösung beginnt durch den Sodaüberschuss auch schon der theilweise Zerfall in Base und Säure. Filtrirt man gleich nach erfolgter Lösung, so fällt auf Essigsäurezusatz zum Filtrat eine

Säure aus, welche wohl der normalen Form  angehört,

da sie sich in feuchtem Zustand fast augenblicklich in kalter 1 procentiger Soda löst. Nach dem Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt sie aber bald, schnell beim Trocknen auf höhere Temperatur, das frühere Verhalten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 174.

Um zu erfahren, ob sich hierbei nicht vorübergehend die theoretisch
 nicht unwahrscheinliche Zwischenform $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH(OH) . NHR} \end{array}$ bilden
 möchte, wurde Opiansäure- β -naphtylamid



durch Lösen in kalter Soda und Fällen mit Essigsäure wie oben umgewandelt, und nach sorgfältigem Auswaschen, zuletzt mit Alkohol, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung im Luftpumpenexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Es zeigte sich aber, dass auch so lediglich die frühere Anhydroverbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, aus 1 Mol. Opiansäure + 1 Mol. Naphtylamin — 1 Mol. Wasser gebildet, erhalten wurde:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

Procente: C 71.64, H 5.07,
 Gef. » » 71.54, » 5.32.

Die Verbindungen mit secundären Basen werden auch durch Schütteln mit Soda während sehr viel längerer Zeit meist nicht afficirt; allmählich tritt aber auch hier eine langsame Umwandlung ein, die aber mit der Tautomerie nichts zu thun hat, sondern lediglich in einer Spaltung der Verbindung durch überschüssige Soda in die Theilstücke, Base und Säure, besteht.

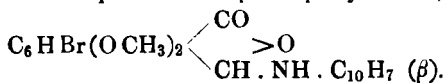
Recht verschieden von den andern Opiansäuren verhält sich die Methylnoropiansäure. Mit primären Basen (Anilin, *p*-Toluidin, den beiden Naphtylaminen) giebt sie beim Vermischen der kalten alkoholischen Lösungen sofort schwerlösliche, citronengelbe Niederschläge, welche zwar auch nach dem Schema: 1 Mol. Säure + 1 Mol. Base — 1 Mol. Wasser zusammengesetzt, aber selbst im trockenen Zustand in kalter, verdünnter Soda fast augenblicklich löslich sind. Bei überschüssiger Soda fällt aus dieser Lösung bald ein hellerer, gelblicher Niederschlag des in Soda schwer löslichen Natriumsalzes. In reinem Wasser ist letzteres wieder löslich und giebt auf Zusatz von Essigsäure das ursprüngliche Condensationsproduct. Man kann geneigt sein, diese Verbindungen der Methylnoropiansäure ihres Verhaltens gegen Soda wegen für die nach der normalen Form gebauten Verbindungen, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH : NR} \end{array}$, zu halten. Bestimmt bewiesen ist das aber insofern ohne Weiteres nicht, als das in der Methylnoropiansäure vorhandene freie Phenolhydroxyl dieses Verhalten möglicherweise auch veranlassen könnte, obwohl mir Letzteres bei Anwendung des Carbonats nicht ganz wahrscheinlich erscheint.

Die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit secundären Basen könnten hierüber Aufschluss geben, da auch sie, falls das Phenolhydroxyl der Grund der Löslichkeit wäre, sodalöslich sein müssten. Leider fand ich die Sachlage nicht ganz so einfach, so dass der Schluss des Semesters die endgültige Erledigung der Frage, die ich bald wieder aufnehmen werde, verhinderte. Mit secundären Basen — benutzt wurde bisher nur Tetrahydrochinolin — giebt Methylnoropiansäure eine weisse, krystallisirte Fällung von der erwarteten Zusammensetzung. Dieselbe löst sich trocken nicht schnell in Soda; nachher zerfällt sie ziemlich leicht in die Bestandtheile, Base und Säure. Damit hielt ich ursprünglich die Frage in dem Sinne für gelöst, dass bei der secundären Base die Oxyptalidform, bei der primären die normale Form vorläge und die Löslichkeit in Soda nicht dem Phenolhydroxyl zukäme. Schliesslich habe ich aber beobachtet, dass frisch dargestelltes, feuchtes Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid mit Soda geschüttelt plötzlich coagulirt, was ich bis zu weiterer Entscheidung doch für ein Zeichen der Bildung eines Natriumsalzes ansehen muss, welche durch das Phenolhydroxyl veranlasst wird.

Da das Verhalten der ziemlich leicht zugänglichen Opiansäure gegen primäre und secundäre aromatische Basen einer-, tertiäre Basen andererseits vielleicht zur gelegentlichen Trennung beider Basengruppen Anwendung finden könnte, habe ich beiläufig noch eine Anzahl Basen gegen Opiansäure geprüft, worüber sich im experimentellen Anhang das Nöthige findet. Mit den primären und secundären Basen giebt Opiansäure in nicht zu verdünnten, alkoholischen oder Acetonlösungen meist sogleich oder nach einigen Stunden die entsprechenden, hochschmelzenden Niederschläge, während tertiäre Basen, sofern das Lösungsmittel für ihre eigene Löslichkeit ausreicht, nur äusserst selten eine Ausscheidung geben. Eine solche gab von den untersuchten tertiären Basen nur das ψ -Tropin, doch ist dieselbe keine Anhydroverbindung, sondern lediglich ein Salz, opiansaures ψ -Tropin, das ausnahmsweise schwer löslich ist.

Experimentelles.

Bromopiansäure- β -Naphthylamid,



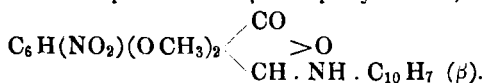
Fällt wie die entsprechende Opiansäureverbindung. Schmp. 213°.

In kalter Soda unlöslich resp. nach längerem Schütteln (s. o.) löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$.

Procente: Br 19.33.

Gef. » » 19.53.

Nitroopiansäure- β -Naphthylamid,

In Alkohol äusserst schwer löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 232°. In kalter Soda unlöslich, bei gelindem Erwärmen löslich unter Bildung des im Sodaüberschuss schwer löslichen Natronsalzes der Nitroopian- β -naphthylamidsäure. Wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz gab die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: C 63.16, H 4.21.

Gef. » » 61.81, » 4.47.

Methylnoropiansäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{COH})$.

Die Ausbeute an dieser durch partielle Entmethylierung der Opiansäure zu erhaltenden Säure ist recht schlecht.

Am besten arbeitet man nach Wegscheider¹⁾ wobei man aber zweckmässig vor dem Ausäthern der Methylnoropiansäure der wässrigen Lösung festes Kochsalz zusetzt, da die Säure in reinem Wasser leichter als in Aether löslich ist. Man erhält 50 pCt. Rohsäure, die sich aber bei der weiteren Reinigung bis auf 30 pCt. der theoretischen Ausbeute vermindert.

Getrocknete Methylnoropiansäure schmilzt nicht, wie Wegscheider angiebt, bei 140–142°, sondern entsprechend Prinz²⁾ Angabe (154°) bei 155–156°; die krystallwasserhaltige Säure schmilzt überhaupt ganz unscharf bei, selbst schon unter, 100°. Zur sichereren Identificirung habe ich den Krystallwassergehalt der aus Wasser krystallisirten Säure nochmals bestimmt und auch die entwässerte Säure analysirt. Der von Matthiessen und Foster³⁾ angegebene Wassergehalt von 2½ Mol. wurde als richtig befunden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

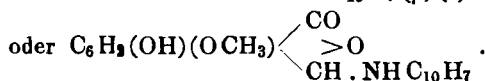
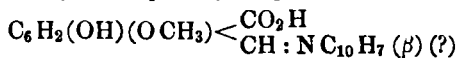
Procente: H_2O 18.76.

Gef. » » 18.76.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. » » 54.83, » 4.19.

Methylnoropian- β -naphthalidsäure(?)

Die Verbindung fällt in schönen citronengelben krystallinischen Flocken beim Vermischen kalter äquimolekularer alkoholischer Lö-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 3, 790.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] 24, 368.

³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 5, 332.

sungen der Componenten. Da sie sehr schwer löslich ist, und bei andauerndem Kochen mit dem Lösungsmittel nicht ganz unzersetzt bleibt, thut man gut, die Substanz für die Analyse nicht umzukrySTALLISIREN, sondern sie durch Mischen filtrirter Lösungen gleich rein auszufällen. Sie schmilzt bei 225° (u. Z.)¹⁾. Sie löst sich sehr leicht in kalter Soda; gleich darauf fällt das in Soda schwer lösliche schwach gelbliche Natriumsalz der Verbindung aus. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt durch Essigsäure wieder die erste Substanz in eigelben, käsigen Flocken.

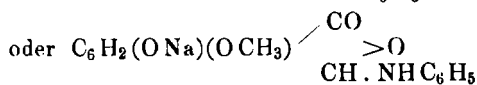
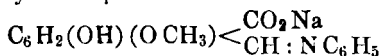
Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO_4$.

Procente: C 71.03, H 4.67, N 4.36.

Gef. » » 71.03, » 4.93, » 4.53.

Ganz ebenso verhalten sich andere primäre Basen, wie α -Naphthylamin, Anilin und *p*-Toluidin. Die Anilinverbindung schmilzt bei 199° (u. Z.), die *p*-Toluidinverbindung bei 211° (u. Z.).

Methylnoropiananilidsaures Natron,



scheint lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das es bei vorsichtigem Trocknen, zuerst bei 75° dann bei 105°, verliert.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_4Na$.

Procente: Na 7.85.

Gef. » » 7.67.

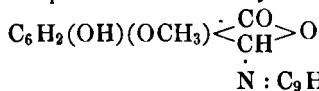
Die daraus durch Essigsäure gefällte Substanz wurde ohne Erwärmung im Exsiccator getrocknet, um festzustellen ob sie unter diesen Umständen nicht etwa 1 Mol. Wasser mehr, d. h. den von der Aldehydgruppe herrührenden Rest in der Form :CHOH.NH(C₆H₅) enthalten möchte. Dies ist nicht der Fall, vielmehr besitzt sie auch so dieselbe Zusammensetzung wie früher

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_4$.

Procente: C 66.42, H 4.79.

Gef. » » 66.29, » 4.94.

Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid,



Fällt aus der kalten concentrirten alkoholischen Lösung der Componenten in länglichen weissen Blättchen. Einmal ausgeschieden, ist sie in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Auch die unter

¹⁾ (u. Z.) = unter Zersetzung.

Vermeidung jeder Temperaturerhöhung im Exsiccator getrocknete Verbindung hat die obige Zusammensetzung und nicht etwa 1 Mol. Wasser mehr. Das Verhalten gegen Soda ist oben beschrieben. Schmilzt bei 231°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NO_4$.

Procente: C 69.45, H 5.46.

Gef. » » 69.06, » 5.85.

Opiansäuremethyleketolid, $C_6H_2(OCH_3)_2$ $\begin{matrix} \diagup CO \\ >O \\ \diagdown CH \cdot N : C_9H_8. \end{matrix}$

Aus der Mischung äquimolecularer alkoholischer Lösungen von Opiansäure und Methylketol krystallisirt die Verbindung nach 24 Stunden grösstentheils in seidenglänzenden Nadeln aus. Aus der Mutterlauge fällt Wasser einen weiteren Antheil. Die Krystalle sind in Soda und stark verdünnter Salzsäure unlöslich. Sie schmelzen bei 194°. Ein mit der alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspahn wird durch Salzsäure nicht roth.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}NO_4$.

Procente: C 70.58, H 5.26.

Gef. » » 70.09, » 5.51.

Opiananthranilsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2$ $\begin{matrix} < CO_2H & CO_2H \\ CH & = & N > \end{matrix} C_6H_4$.

Beim Mischen der alkoholischen Lösungen der Componenten grösstentheils auskrystallisirt. Schmp. 231°. In Soda löslich, durch Essigsäure unverändert gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_6$.

Procente: C 62.00, H 4.56, N 4.26.

Gef. » » 62.07, » 4.84, » 4.30.

Durch Kochen der Säure mit Calcium- oder Baryumcarbonat erhält man ihr lösliches Calcium- bzw. Baryumsalz, welche beim Concentriren auskrystallisiren. Ihr Metallgehalt führt zu obiger Formel.

Tertiäre aromatische Basen geben in der alkoholischen oder gleich gut anzuwendenden Lösung der Opiansäure in absolutem Aceton keine Anhydroverbindungen. Meist ist die Opiansäure mit ihnen auch nicht zu Salzen verbunden, was sich oft dadurch zeigen lässt, dass die durch Abdampfen vom Aceton befreite Mischung an Aether die Base abgibt unter Hinterlassung der in Aether schwer löslichen Opiansäure.

Doch giebt Opiansäure mit dem stark basischen ψ -Tropin, mit dem sie auch beim Zusammenreiben backt, d. h. ein Salz bildet, beim Mischen ihrer Acetonlösungen schön glasglänzende Krystalle, die opiansaures ψ -Tropin, $C_8H_{15}NO \cdot C_{10}H_{10}O_5$, sind. In Wasser

sind sie leicht löslich; verdünntes Alkali oder Mineralsäure zerlegt sie sofort in Säure und Base. Das Salz schmilzt bei 153—154°. In Aceton ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{25}NO_6$.

Procente: C 61.54, H 7.18.

Gef. » » 61.57, » 7.20.

ψ -Tropin unterscheidet sich in der Fällung durch Opiansäure vom Tropin und kann u. A. hierdurch von letzterem getrennt werden.

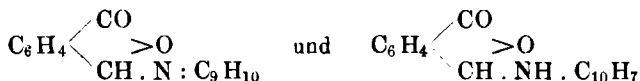
373. R. Glogauer:

o-Phtalaldehydsäure und aromatische Basen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

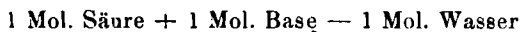
Obwohl Phtalaldehydsäure bereits von Racine¹⁾ mit Phenylhydrazin und Anilin, von Allendorf²⁾ mit Benzidin und Hydrazinen und von Liebermann³⁾ mit β -Naphtylamin und Tetrahydrochinolin combinirt worden ist, so habe ich doch auf Veranlassung von Hrn. Prof. Liebermann ihr Verhalten gegen primäre und secundäre Basen noch etwas eingehender untersucht. Hierbei handelte es sich auch darum, einen Widerspruch aufzuklären, der zwischen den Resultaten Racine's und Liebermann's zu bestehen schien.

Während nämlich Racine an der Anilinverbindung saure Eigenschaften festgestellt hat, und sie daher als *o*-Benzylidencarbonsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2H \\ \text{CH:N} \end{smallmatrix} C_6H_5$, auffasst, findet Liebermann die Tetrahydrochinolin- und auch die β -Naphtylaminverbindung in Soda unlöslich und schreibt diesen daher die tautomeren Formeln:



zu.

In allen von mir untersuchten Fällen fand ich das Bildungsschema:



bestätigt. Die Verbindungen konnten wegen der leichten Löslichkeit der Phtalaldehydsäure in Alkohol sehr leicht durch Mischen auch der kalten alkoholischen Lösungen erhalten werden, wobei das in Alkohol stets schwer lösliche Condensationsproduct unmittelbar ausfällt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 78.

²⁾ Diese Berichte 24, 2346.

³⁾ Diese Berichte 29, 180 u. 183.