die Analyse erwies, dass die Substanzen beiderlei Herkunft die gleiche Zusammensetzung des Triacetylamidonaphtohydrochinons besitzen.

Aus Amidonaphtochinon:

Aus Oximidonaphtol:

	Gefunden	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(O_2C_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)$
C	63.77	63.92	63.79 pCt.
H	5.26	5.32	4.98 »
N	4.41	4.68	4.65 »

Aus dieser Verbindung lassen sich durch Zusatz von kalter, concentrirter Schwefelsäure zwei Acetylgruppen abspalten und man gelangt aus den Verbindungen beiderlei Ursprungs zu dem eingangs erwähnten Acetamidonaphtochinon. Diese Thatsache wurde sowohl durch die Eigenschaften als durch die Analysen bestätigt.

Acetamidonaphtochinon aus Oximidonaphtol:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2NHC_2H_3O$
C	66.83	66.95 pCt.
H	4.23	4.18 »
N	6.46	6.51 »

Man kann also auf diesem Wege Oximidonaphtol in sein Isomeres überführen.

Ueber die nähere Constitution der beiden isomeren Verbindungen lässt sich indess aus diesen Thatsachen kein Schluss ziehen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

464. A. Bistrzycki: Beiträge zur Kenntniss der Opiansäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. Prof. Liebermann¹⁾ über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure habe ich die Reactionen studirt, welche zwischen Opiansäure und substituirten Phenylhydrazinen, ferner zwischen Opiansäure und anderen Diamidoverbindungen stattfinden. Zur Ausführung dieser Arbeit gab die Erwägung Anlass, dass in der Opiansäure die am leichtesten zugängliche *o*-Aldehydocarbonsäure vorliegt, deren Reactionen daher als typisch für die ganze, noch wenig bekannte Klasse, ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 773.

Opiansäure und *as*-Diphenylhydrazin. Diphenylhydrazonopiansäure¹⁾, $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Fügt man zu einer siedenden concentrirten, wässerigen Lösung von 1 Molekül Opiansäure und 1 Molekül krystallisiertem Natriumacetat eine heisse, concentrirte, wässrige Lösung von 1 Molekül Diphenylhydrazinchlorhydrat, der man eine Spur Salzsäure zugesetzt hat, und kocht wenige Minuten, so scheidet sich sofort ein Oel aus, das beim Erkalten zu einem grünlichen Harze erstarrt. Dieses wird in ein wenig siedendem Eisessig gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten reichlich gelbe Krystalle ab, welche zur Analyse noch einmal aus Benzol umkrystallisirt wurden.

	I.	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_4$
C	70.42	II. —	III. —	IV. —	70.21 pCt.
H	5.66	—	—	—	5.32 »
N	—	7.98	7.63	7.46	7.45 »

Die neue Verbindung ist demnach aus einem Molekül Opiansäure und einem Molekül Diphenylhydrazin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Da sie in verdünnter Sodalösung leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt wird, also Säurenatur besitzt, kann der Wasseraustritt nur zwischen der Aldehydgruppe der Opiansäure und dem Diphenylhydrazin erfolgt sein. Die Verbindung besitzt also die Formel:

Die Diphenylhydrazonopiansäure krystallisirt aus Eisessig in gelben Krystallen, die nach vorherigem Erweichen bei $171-172^\circ$ schmelzen. Sie ist in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroin. In verdünnten Alkalilösungen löst sie sich mit gelber Farbe leicht auf; auch in kalter concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Die zuerst gelbbraune Lösung färbt sich schnell tiefgrün.

Das Calciumsalz wird durch Zusatz von Calciumchlorid zu der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in schimmern-den Blättchen, welche 8 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie, bei 120° getrocknet, völlig verlieren.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ca + 8H_2O$
H_2O	15.68	15.42 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ca$
Ca	5.11	5.03 pCt.

¹⁾ Nomenclatur nach E. Fischer, diese Berichte XXI, 984.

Diphenylhydrazonnitroopiansäure, $C_{22}H_{19}N_3O_6$, wurde in analoger Weise wie die entsprechende Opiansäureverbindung dargestellt; nur wurde die doppelte Menge Natriumacetat angewendet. Das zuerst ausgeschiedene braunrothe Harz wird in möglichst wenig Alkohol in der Hitze gelöst. Nach einigem Stehen scheidet die erkaltete Flüssigkeit in reichlicher Menge prachtvolle, glänzende, orange-farbene, kleine Prismen ab, die zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 115^0 getrocknet wurden.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{19}N_3O_6$
C	62.89	—	62.71 pCt.
H	4.72	—	4.51 »
N	—	9.92	9.98 »

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten Krystallalkohol, den sie sehr rasch schon beim Liegen an der Luft verlieren. Die trockene Substanz schmilzt bei 217^0 . Sie ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch eine Spur Diphenylhydrazonnitroopiansäure tiefblau gefärbt; die Farbe geht in grün über und verschwindet endlich ganz.

Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, rothen, mikroskopischen Nadeln, die beim Trocknen Krystallwasser verlieren und dabei braunroth werden.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{19}N_3O_6)_2Ca$
Ca	4.62	4.55 pCt.

Opiansäure und Hydrazobenzol. Wesentlich anders als das asymmetrische Diphenylhydrazin verhält sich das isomere, symmetrische Diphenylhydrazin, das Hydrazobenzol, der Opiansäure gegenüber.

Opianylhydrazobenzol, $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Heisse, concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Opiansäure und Hydrazobenzol werden einige Augenblicke mit einander gekocht. Beim Stehenlassen der Flüssigkeit scheiden sich weisse, blättrige Krystalle ab, welche aus Benzol umkrystallisirt, bei $186-188^0$ schmelzen. Sie sind ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Zur Analyse wurden sie zweimal aus Benzol umkrystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{22}H_{20}N_2O_4$
C	69.97	—	70.21 pCt.
H	5.45	—	5.32 »
O	—	7.58	7.45 »

Die Verbindung entsteht also durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Opiansäure und 1 Molekül Hydrazobenzol.

Demnach würde man erwarten können, dass sie die Constitutionsformel:

besitzt; das ist aber nicht der Fall, da die Verbindung keine Säure ist. Sie löst sich weder in den Alkalicarbonaten noch in verdünnten Alkalien. Auch die Constitutionsformel

ist für das Opianylhydrazobenzol nicht wahrscheinlich, da dann die vorhandene Aldehydgruppe gegen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagieren sollte. Thatsächlich konnte ich aber eine derartige Einwirkung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht konstatiren. Erhitzt man dagegen Opianylhydrazobenzol in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin im Rohr auf 140°, so wird der Hydrazobenzolrest durch den Phenylhydrazinrest verdrängt und noch 1 Molekül Wasser abgespalten und es entsteht Opianylphenylhydrazid¹⁾

Man könnte endlich vermuthen, das Hydrazobenzol sei durch die Einwirkung der Opiansäure in Benzidin übergeführt worden und dies sei mit der Säure in Reaction getreten. Dass dies nicht der Fall ist, beweist das unten beschriebene, aus Opiansäure und Benzidin direct erhaltene Product, welches ganz verschieden von dem Opianylhydrazobenzol ist.

Die Entstehung und die Eigenschaften des letzteren lassen sich indessen leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Opiansäure in ihrer tautomeren Form²⁾ auf Hydrazobenzol in folgender Weise wirkt:

Nitroopiansäure und Hydrazobenzol gegen einander zur Reaction zu bringen, gelang mir nicht; ebenso wenig wirkten Trinitrohydrazobenzol und Opiansäure auf einander ein.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XIX, 764.

²⁾ Liebermann, diese Berichte XIX, 2284 und Liebermann und Kleemann, diese Berichte XIX, 2288.

Es wäre recht erwünscht gewesen, statt des Hydrazobenzols ein anderes secundäres, symmetrisches Hydrazin mit Opiansäure zu condensiren, um zu erfahren, ob die gleiche abnorme Reaction wie beim Hydrazobenzol eintreten würde. Der Versuch wurde auch mit dem leicht zugänglichen *s*-Allylphenylhydrazin¹⁾ gemacht; doch liess sich das entstehende Product nicht rein erhalten.

Opiansäure und Benzidin. Die Benzidylopiansäure, $C_{32}H_{28}N_2O_8$, wird erhalten, wenn man die siedenden, wässrigen Lösungen von Opiansäure (2 Molekül) und Benzidin (1 Molekül) zusammengiesst und kurze Zeit kocht.

Der sich ausscheidende weisse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgekocht, bei 120° getrocknet und direct analysirt, wobei sich ergab, dass die Benzidylopiansäure durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Opiansäure und einem Molekül Benzidin entstanden ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2O_8$
C	67.93	67.61 pCt.
H	5.22	4.93 »
N	5.27	4.83 »

Die Benzidylopiansäure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Nur aus siedendem Nitrobenzol lässt sie sich umkrystallisiren, färbt sich dabei aber ziemlich stark. Bei 320° schmilzt sie noch nicht.

Gegen Alkalien verhält sie sich ähnlich der Anilidoopiansäure²⁾. In kalter Sodalösung oder in kalten verdünnten Aetzkalkalien löst sie sich nicht, leicht dagegen in der Hitze. Aus dieser Lösung wird sie durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man nur 1 Molekül Opiansäure auf 1 Molekül Benzidin wirken lässt. Wie der Anilidoopiansäure kann man ihr zwei verschiedene Constitutionsformeln zuschreiben.

Opiansäure und Harnstoff. Wie der Benzaldehyd verbindet sich auch die Opiansäure mit Harnstoff.

Opianharnstoff. Zu einer heissen, wässrigen Lösung von Opiansäure (1 Molekül) wurde eine heisse Lösung von Harnstoff (1 Molekül) gesetzt. Nach einigem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei weisser, zu dicken Büscheln vereinigter Nadeln; dieselben wurden aus heissem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 259° unter Zersetzung. Die

¹⁾ E. Fischer und Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **239**, 204.

²⁾ Liebermann, diese Berichte XIX, 2284.

Substanz ist in heissem Alkohol schwer löslich, in den anderen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die Analyse der bei 115° getrockneten Verbindung ergab, dass sie aus einem Molekül Opiansäure und einem Molekül Harnstoff unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_{12}O_5N_2$
C	52.08	—	52.38 pCt.
H	5.01	—	4.76 »
N	—	11.08	11.11 »

In kalter Sodalösung ist der Opianharnstoff unlöslich; beim Erwärmen löst er sich leicht darin, ebenso wie in kalter Kalilauge. Bei Säurezusatz zu der alkalischen Lösung fällt die Substanz jedoch nicht wieder heraus. Auch dieser Verbindung kann man verschiedene Constitutionsformeln zuertheilen. Ein zweites Molekül Wasser aus ihr abzuspalten, gelang nicht.

Symmetrischer Diphenylharnstoff oder dessen Thioderivat gaben mit Opiansäure keine analogen Condensationsproducte.

Opiansäure und *o*-Toluylendiamin. In der Erwartung, dass die *o*-Diamine in ähnlicher Weise wie das Phenylhydrazin auf Opiansäure wirken würden, nämlich unter Austritt von zwei Molekülen Wasser:

habe ich die Reaction zwischen Opiansäure und *o*-Toluylendiamin zu studiren versucht. Die Vorgänge verlaufen hierbei aber keineswegs so einfach wie bei Anwendung von Phenylhydrazin.

Toluylenopiamin: 11 g Opiansäure (1 Molekül) in möglichst wenig Wasser gelöst, wurden in der Siedhitze mit einer Lösung von 10 g salzsaurem *m-p*-Toluylendiamin (1 Molekül) und 15 g krystallisierten Natriumacetat (2 Molekül) unter Umschütteln versetzt. Aus der lebhaft aufkochenden Lösung schied sich anfangs ein orangefarbener Niederschlag aus, der aber sehr bald zu einer bräunlichgelben, harzigen Masse zusammenschmolz. Nach kurzem Kochen liess man etwas erkalten, wobei sich das Harz an die Kolbenwandung fest ansetzte, goss die fast klare Lösung von dem Harze ab, kochte dieses nochmals mit Wasser aus und löste es durch Digeriren mit siedendem absolutem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisirt nach 24-stündigem Stehen eine zunächst gelblich gefärbte Verbindung, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde.

Zur Analyse wurde sie erst mit kleinen Mengen Alkohol mehrmals ausgekocht, wodurch sie weiss wurde, dann aus absolutem Alkohol, in dem sie äusserst schwer löslich, umkrystallisirt.

Die Analysen von Substanzproben aus verschiedenen Darstellungen ergaben gut unter sich stimmende Werthe,

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	64.05	63.88	63.86	—	pCt.
H	5.05	4.99	4.94	—	»
N	9.68	9.49	9.64	9.72	»

aus denen sich aber eine einfache Formel nicht gut berechnen lässt.

Das Toluylenopiamin ist ein weisser, in ganz kleinen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt unter Zersetzung bei 242—243°, ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Aether; ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Chloroform. Es ist in Säuren und in Alkalien leicht löslich.

Zur Aufklärung seiner Natur wurde das Toluylenopiamin in eine Anzahl von Derivaten übergeführt, ohne dass das erstrebte Ziel bis jetzt erreicht worden wäre, da die erhaltenen Substanzen sich ausserordentlich schwer völlig rein darstellen lassen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin-

465. G. Jellinek: Reindarstellung von Flavopurpurin.

(Eingegangen am 1. August.)

Aus verschiedenen Alizarinfabriken stammendes, zum Theil als rein bezeichnetes, Flavopurpurin erwies sich als durchwegs recht unrein. Zahlreiche Reinigungsversuche lieferten stets Producte, deren Analysenzahlen von der Theorie beträchtlich abwichen und namentlich in Folge beigemischter Bioxyanthrachinone zu hohe Kohlenstoffzahlen lieferten. Vermittelst des nachfolgenden Verfahrens gelingt es, fast die Gesamtmenge des in dem Handelsproducte enthaltenen Flavopurpurins verhältnissmässig leicht in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass aus der alkalisch-alkoholischen oder alkalisch-wässrigen Lösung des technischen Productes durch Bleiacetat zuerst nur Flavopurpurin in Form eines rothbraunen Bleisalzes fällt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird Letzteres unter Verlust der Hälfte seines Bleigehaltes in ein etwas heller roth-