

**Zeitschrift:** Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie  
= Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie

**Herausgeber:** Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

**Band:** 1 (1900-1901)

**Heft:** 3: Kondensationen von Opian- und Bromopiansäure mit Cianessigsäure und Derivaten der letzteren

**Artikel:** Kondensationen von Opian- und Bromopiansäure mit Cyanessigsäure und Derivaten der letzteren

**Autor:** Sienicki, Tadeusz

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-306677>

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 14.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Kondensationen von Opian- und Bromopiansäure

mit Cyanessigsäure und Derivaten der letzteren.

Von

**Tadeusz Sienicki**

---

(Mitteilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium  
zu Freiburg in der Schweiz).

---

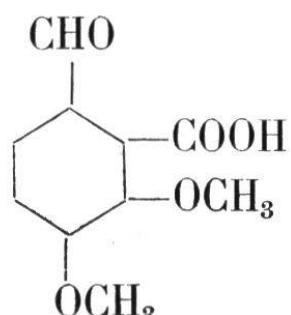
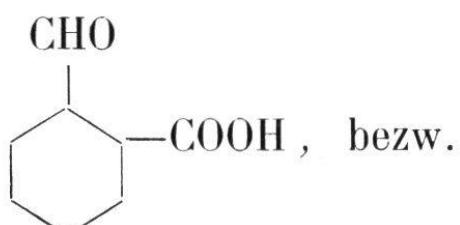


# EINLEITUNG.

---

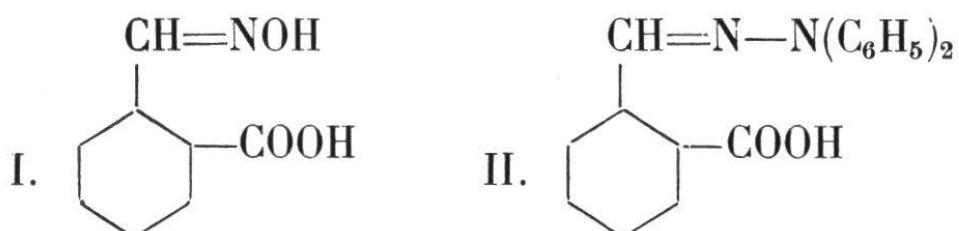
Bezeichnet man als tautomere Substanzen solche, welche je nach den einwirkenden Agentien zwei isomere Reihen von verschieden konstituierten Derivaten liefern, für sich selbst jedoch nur in einer einzigen Form bekannt sind, so sind die o-Aldehydosäuren als tautomere Verbindungen zu betrachten. Die beiden am besten studierten o-Aldehydosäuren sind die o-Phtalaldehydsäure (o-Aldehydobenzoësäure) und die Opiansäure (eine Dimethoxy-o-aldehydobenzoësäure). Sie sind beide ausgesprochene Säuren, deren wässrige Lösungen Lackmus und Methylorange in der Kälte röten.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Säuren im freien Zustande die « normalen » Formeln

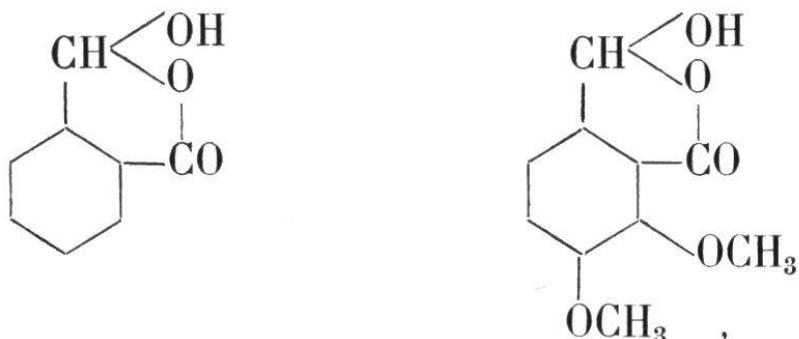


besitzen.

Entsprechend diesen Formeln reagieren die Säuren auch mit Hydroxylamin<sup>1)</sup> in kalter wässriger Lösung oder mit unsymmetrischem Diphenylhydrazin<sup>2)</sup> mit grösster Leichtigkeit unter Bildung der zu erwartenden Oximsäure (I), resp. Diphenylhydrazonsäure (II), z. B.



Anderseits sind jedoch zahlreiche Abkömmlinge der o-Aldehydosäuren bekannt geworden, die einen Lactonring enthalten und in der Art entstanden zu sein scheinen, dass die genannten Säuren in ihrer «tautomeren» Form:



reagiert haben.

Die Entdeckung dieser lactonartigen Derivate verdankt man C. Liebermann<sup>3)</sup>. Dieser Forscher hat z. B. in Gemeinschaft mit S. Kleemann<sup>4)</sup> ge-

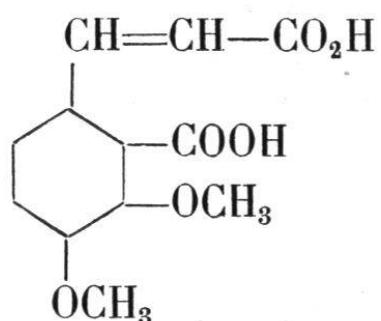
<sup>1)</sup> Racine, Liebig's Ann. **239**, 85; W. H. Perkin, jun., Journ. of the Chem. Soc. **57**, 1069.

<sup>2)</sup> Allendorff, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2349 (1891); Bistrzycki, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2519 (1888).

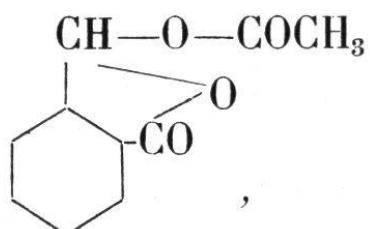
<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2284 (1886).

<sup>4)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2287 (1886).

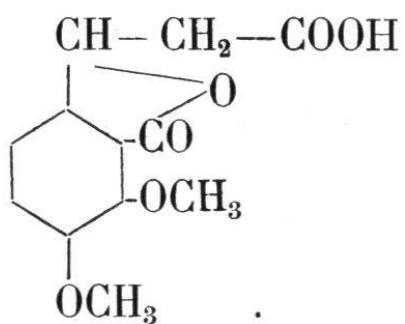
zeigt, dass beim Kochen von Opiansäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht die erwartete, substituierte Zimtsäure von der Formel



entsteht, sondern die nicht saure Verbindung von der Formel



die als exo-Acetoxymekonin<sup>1)</sup> bezeichnet werden kann. In analoger Weise liefert die Opiansäure beim Erhitzen mit Malonsäure in eisessigsaurer Lösung (unter Abspaltung von Kohlendioxyd) gleichfalls einen lactonartigen Körper von der Formel

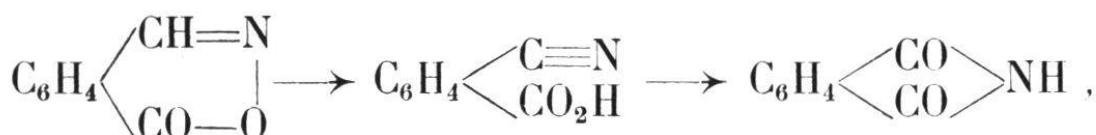


Die Ursachen der Tautomerie bei den o-Aldehydosäuren sind — wie überhaupt das Wesen der Tauto-

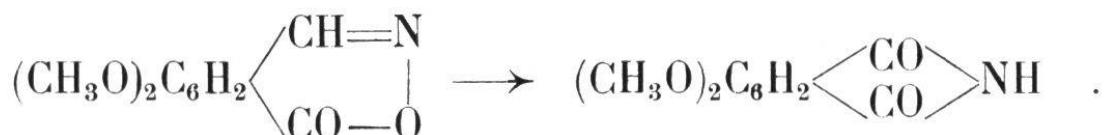
<sup>1)</sup> Bezuglich der Vorsilbe « exo » vergl. Baeyer, Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 962 (1884).

merie — noch nicht hinreichend erforscht. Aus den Beobachtungen Liebermann's und Allendorff's weiss man, dass einzelne, normale Aldehydosäurederivate sich in isomere lactonartige Formen unter intramolekularer Atomverschiebung, ohne Mitwirkung irgend eines Reagens umlagern.

Das o-Phtalaldehydoximsäureanhydrid z. B. geht beim vorsichtigen Erhitzen für sich zunächst in die isomere o-Cyanbenzoësäure, sodann in das gleichfalls isomere Phtalimid über :



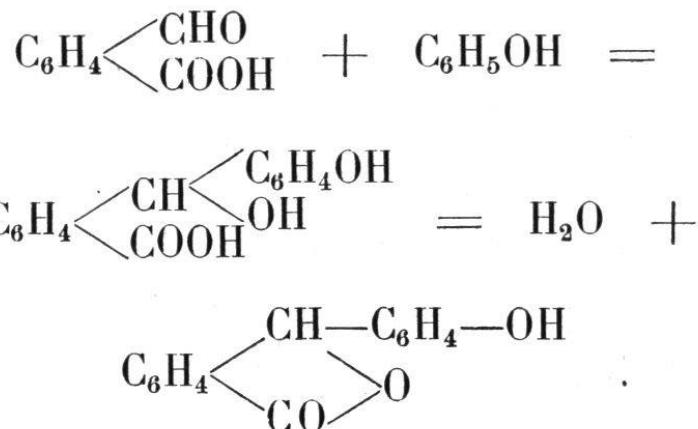
und ähnlich lagert sich das Opianoximsäureanhydrid beim Erhitzen in Hemipinimid um :



Sehr viel häufiger jedoch scheint die Bildung von lactonartigen Abkömmlingen der o-Aldehydosäuren darauf zu beruhen, dass primär Additionsprodukte der normalen Form entstehen, welche secundär Wasser abspalten und dabei den Lactonring bilden. So haben Bistrzycki und Yssel de Schepper<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass man die Entstehung von Oxyphenylphtalid aus Phtalaldehydsäure und Phenol folgendermassen formulieren kann :

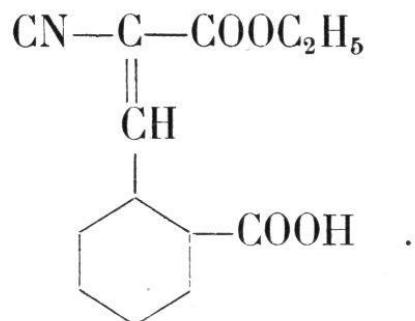
---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2790 Anm. 3 (1898).



So wahrscheinlich diese Auffassung sich auch darstellte, litt sie doch an dem Mangel, dass die Bildung des intermediären Additionsproduktes und seine Umwandlung in den Lactonkörper in keinem Falle nachgewiesen worden war. Diese Lücke ist aber vor kurzem von Bistrzycki und Wedel<sup>1)</sup> in sehr erwünschter Weise ausgefüllt worden durch eine Arbeit, deren Inhalt im Folgenden etwas genauer besprochen werden soll, weil sie die Grundlage für die nachstehende Experimentaluntersuchung bildet.

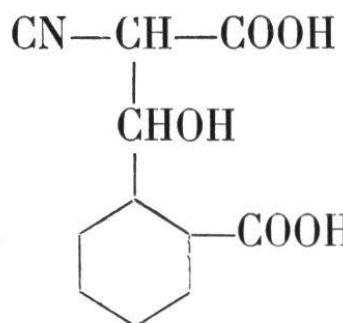
Die Kondensation von o-Phtalaldehydsäure mit Cyanessigsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat lieferte den Genannten die erwartete, ungesättigte  $\alpha$ -Cyanimtsäureäthylester-2-carbonsäure,



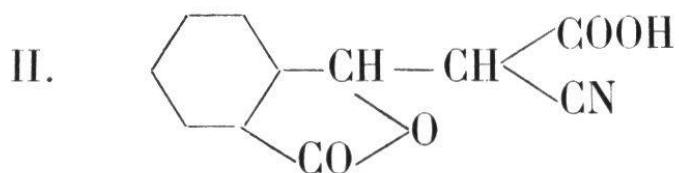
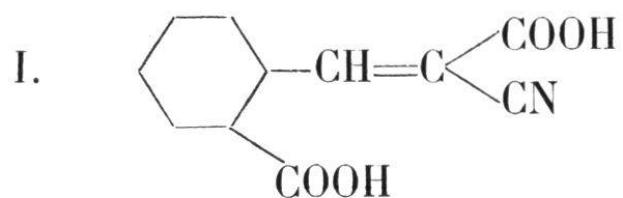
Wurde dagegen die Phtalaldehydsäure mit der

<sup>1)</sup> Archives des Sciences physiques et naturelles [4] VIII, 389. Vgl. J. Wedel, Inaug. Diss. Freiburg [Schweiz], 1900.

Cyanessigsäure selbst unter Vermittlung von konzentrierter Natronlauge in wässriger Lösung kondensiert, so entstand nicht die entsprechende, ungesättigte Dicarbonsäure, sondern ein gesättigtes Aldolprodukt, die  $\alpha$ -Cyan-phenylmethyl-o-carbonsäure,

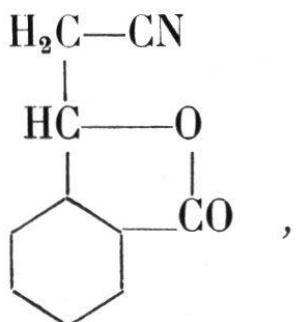


Die Versuche, dieser Aldolsäure nur die Elemente eines Moleküls Wassers zu entziehen, konnten in zweierlei Richtung verlaufen, indem dabei entweder eine ungesättigte Dicarbonsäure von der Formel I, oder eine gesättigte Lactonsäure von der Formel II zu erwarten war :



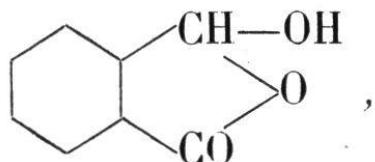
Es zeigte sich aber, dass eine blosse Wasserabspaltung ohne weitere Veränderung des Moleküls nicht durchführbar war. Vielmehr verlor die Substanz, selbst schon in wässriger Lösung, ausser einem Mole-

kül Wasser, stets auch noch ein Moleköl Kohlendioxyd, indem dabei ein Lacton, das Phtalidylacetonitril,



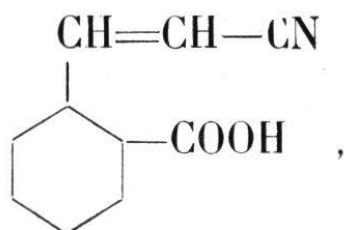
gebildet wurde.

Hier wär also die Entstehung eines lactonartigen Derivates aus der normalen Form der Phtalaldehydsäure mit vollster Klarheit zu ersehen, ohne dass man zu der Annahme hätte greifen müssen, dass sich die Phtalaldehydsäure selbst vor oder während der Reaktion in ihre tautomere Form (exo-Oxyphenylphtalid),

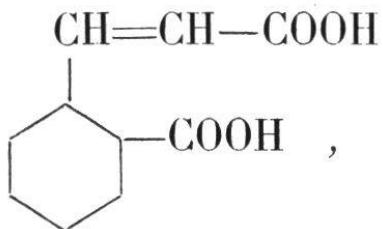


umgelagert hätte.

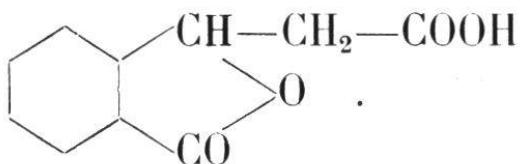
Anderseits konnten Bistrzycki und Wedel sehr leicht auch den Übergang des Phtalidylacetonitrils in eine isomere Carbonsäure, die nicht den Lactonring enthielt, durchführen. Als sie nämlich das Phtalidylacetonitril mit konzentrierter Sodalösung einige Zeit kochten und die erhaltene, klare Lösung mit Salzsäure übersättigten, erhielten sie die Zimtnitril-o-carbonsäure,



welche bei der Verseifung mit Kalilauge in die bereits von Gabriel und Michael<sup>1)</sup> erhaltene Zimt-o-carbonsäure,



überging. Erhitzt man letzte Säure bis zu ihrem Schmelzpunkt, so lagert sie sich, wie schon die letztgenannten beiden Autoren gefunden haben, unter intramolekularer Atomverschiebung wieder in ein Lacton um, nämlich in das sogenannte Benzhydrilessigcarbonsäurelacton,



Die eben geschilderte Reihe von Reaktionen war mit der Opiansäure nicht durchgeführt worden. Bistrzycki und Wedel haben sich nur darauf beschränkt, diese Säure mit Cyanessigsäureester zu kondensieren und ein Bromderivat der erhaltenen ungesättigten Estersäure darzustellen. Es erschien aber durchaus erwünscht, die analoge Kondensation auch mit Opian- und Cyanessigsäure vorzunehmen und das erhaltene Produkt der gleichen Reaktionsfolge zu unterwerfen, wie sie für das Kondensationsprodukt aus der Phtalaldehydsäure oben angegeben wurde.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 1558, 2200 (1877).

Bistrzycki habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen und auch analoge Versuche mit der Bromopian-säure angestellt. Die letzteren entsprangen der Erwägung, dass die Bromopiansäure sich in manchen Fällen<sup>1)</sup> anders verhält als die Opiansäure.

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Bistrzycki und Cybulski, Ber. d. chem. Ges. **25**, 1987 (1892).

---

# EXPERIMENTELLER TEIL.

---

## Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Die **Opiansäure** wurde sehr bequem nach den Angaben von Matthiessen und Forster<sup>1)</sup> durch Oxydation von Narcotin mittelst Braunstein und Schwefelsäure gewonnen.

2. Die Reindarstellung der **Bromopiansäure** hat bereits mehrere Forscher beschäftigt. Prinz<sup>2)</sup> erhielt sie in unreinem Zustande durch Einwirkung äquimolekularer Menge von Bromwasser auf eine siedende, wässrige Lösung von Opiansäure. Tust<sup>3)</sup> zeigte später, dass man sie durch Anwendung von überschüssigem Brom in reinem Zustande erhalten kann, was Fink<sup>4)</sup> bestätigte. Allein das genannte Verfahren, bei welchem mit grossen Flüssigkeitsmen-

---

<sup>1)</sup> Journal of the Chem. Soc. of London. New. Series I, 345 (1863).

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie. Neue Folge, 24, 367.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1996 (1892).

<sup>4)</sup> Inauguraldissertation, Bern 1895, Seite 22.

gen, und unter Verbrauch eines erheblichen Überschusses von Brom gearbeitet werden musste, war doch noch immer ziemlich umständlich. Leicht und schnell und doch mit ziemlich befriedigender Ausbeute gelingt die Darstellung der Bromopiansäure, wenn man das Brom in *statu nascendi* einwirken lässt, ein Verfahren, das nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Bistrzycki in folgender Art ausgeführt wurde:

8 g Opiansäure wurden in etwa 10 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 5 ccm Brom in 20 ccm 10 %iger Natronlauge versetzt. Das klare Gemisch wurde in 1 Liter auf 80° erhitztes Wasser gegossen und zu der ein wenig getrübten, warmen Lösung allmählich unter Umrühren verdünnte, überschüssige Schwefelsäure hinzugefügt. Es schied sich bald ein etwas rötlich gefärbter Niederschlag aus, der nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkristallisiert wurde. Die so erhaltene, rein weisse Bromopiansäure schmolz bei 203—204°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 6 g, also 55 % der theoretisch möglichen Menge.

Bromierungen mit nascierendem Brom sind schon öfters mit Vorteil ausgeführt worden ; z. B. lässt sich die Sulfanilsäure nach Heinichen<sup>1)</sup> nur mit Brom in *statu nascendi* glatt in eine dibromierte Säure überführen.

3. Die **Phtaldehydsäure** entstammte der Chemikalien-Fabrik von B. Siegfried in Zofingen (Schweiz) und war zur Reinigung aus Benzol-Ligroin umkristallisiert worden.

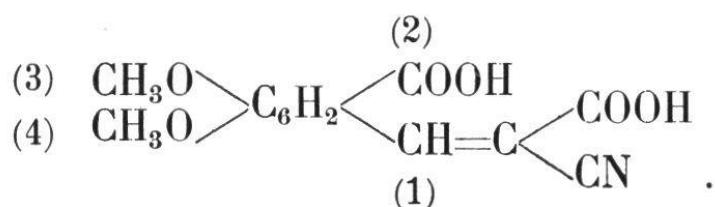
---

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. **253**, 269.

4. Cyanessigsäure, deren Aethylester, Cyanacetamid und Malonitril wurden käuflich von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

---

### Opianalcyanessigsäure.



2,1g Opiansäure (1 Mol.) wurden mit einer Auflösung von 0,85 g Cyanessigsäure (1 Mol.) in 2,7 ccm Wasser übergossen. Zu diesem breiartigen Gemisch fügt man 3,8 g einer 30 %igen Natronlauge (3 Mol.) hinzu und lässt die entstandene klare, weingelbe Lösung etwa eine Stunde stehen. Dann verdünnt man die Lösung mit Wasser und fällt das gebildete Kondensationsprodukt mit stark verdünnter Salzsäure aus. Diese Fällung wird unter Kühlen und ganz allmählich vorgenommen, da sich sonst das Produkt leicht etwas verharzt auscheidet. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man es in zu kugeligen Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln in einer Ausbeute von 1,9 g, die 68 % der theoretisch möglichen entspricht.

Die Verbindung löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und in Eisessig, kaum aber in Benzol und Ligroin.

Sie schmilzt und zersetzt sich bei 156°; längeres Kochen mit Wasser verträgt sie nicht.

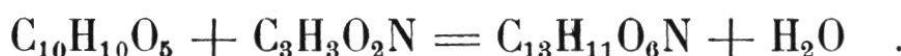
Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

- I.      0,1750 g Substanz gaben  
        0,3600 g Kohlendioxyd und  
        0,0634 g Wasser.  
  
II.     0,2217 g Substanz gaben  
        10,5 ccm feuchten Stickstoff bei  
        16,5° und 707 mm Druck<sup>1)</sup>.

Gefunden :      Berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N :

	I.	II.	
C	56,10	—	56,32 %
H	4,02	—	3,97 %
N	—	5,21	5,05 %

Wie die Analysen zeigen, ist die Kondensation so vor sich gegangen, dass ein Molekül Opiansäure mit einem Molekül Cyanessigsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser sich nach folgender Gleichung vereinigt hat :



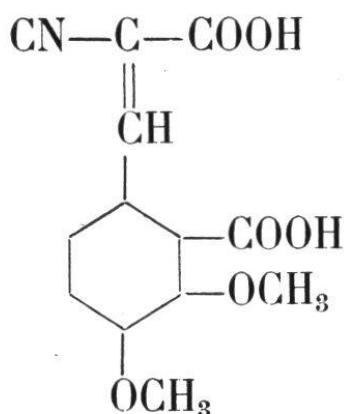
Die Verbindung ist eine starke Säure, die in verdünnter, kalter Sodalösung leicht löslich ist und aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure unverändert gefällt wird.

Nach ihrer Entstehungsweise, ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung ist der vorliegenden Säure

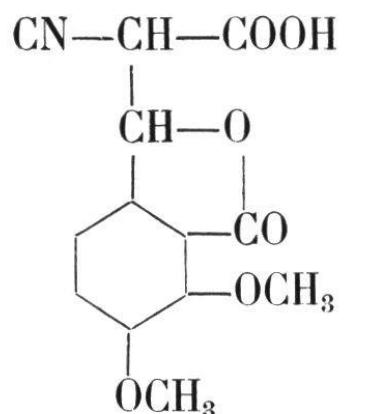
<sup>1)</sup> Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln zuzu-schreiben :

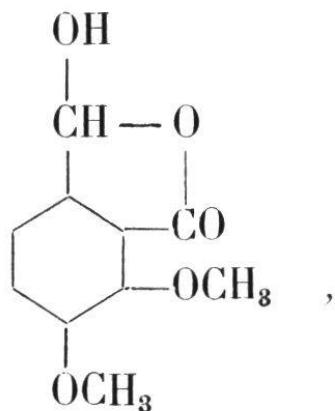
I.



II.



Nach der Formel I ist der Körper ein Derivat der normalen Opiansäureform und im Sinne der gewöhnlichen Aldehydkondensationen entstanden, während die Formel II von der tautomeren Form<sup>1)</sup> der Opiansäure,

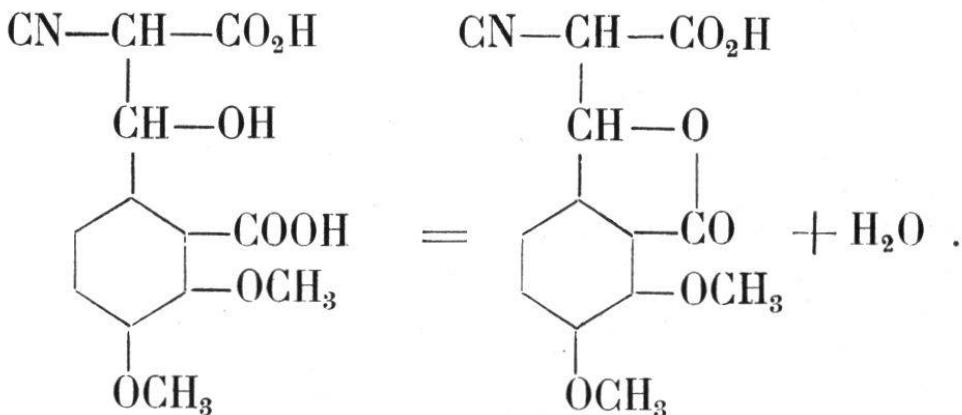


abgeleitet erscheint.

Die Entstehung eines Körpers der Formel II könnte man sich so vorstellen, dass die Kondensation in erster Phase zu einem Aldolprodukt führt, welches in zweiter Phase aus dem Opiansäurerest Wasser abspaltet :

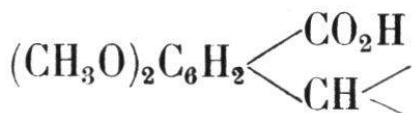
---

<sup>1)</sup> Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 766 und 2284 (1886); Liebermann und Kleemann, ebenda S. 2288.



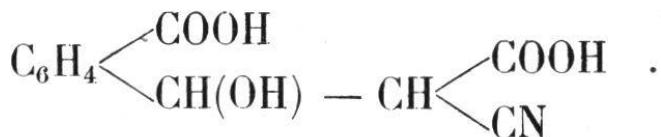
Die Entscheidung zwischen beiden Formeln brachte die Analyse des Silbersalzes, welches die Säure als eine zweibasische charakterisierte, also die Formel II ausschloss.

Der Formel I entsprechend, ist die Substanz als Opianalcyanessigsäure zu bezeichnen, indem der Rest



mit Bistrzycki und Wedel<sup>1)</sup> « Opianal » benannt wird.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Phtalaldehydsäure nach Bistrzycki und Wedel<sup>2)</sup>, unter fast den gleichen Bedingungen<sup>3)</sup> wie die Opiansäure, mit Cyanessigsäure kein ungesättigtes Produkt (unter Wasseraustritt) liefert, sondern ein aldolartiges Additionsprodukt:

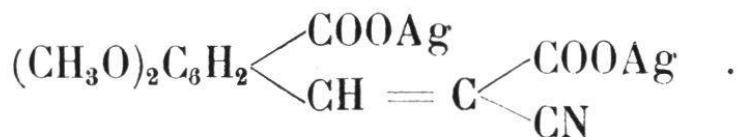


<sup>1)</sup> Vergl. J. Wedel, Inaugural-Dissertation, Freiburg in der Schweiz, 1900. Seite 45.

<sup>2)</sup> A. a. O. Seite 30.

<sup>3)</sup> Eine Abweichung liegt in der Konzentration der verwendeten Natronlauge, welche bei Bistrzycki und Wedel das spez. Gew. 1,25 hatte entsprechend dem Prozentgehalt 22,5.

Opianalcyanessigsäures Silber,



Die Opianalcyanessigsäure wurde mit Wasser übergossen und durch Zusatz von ganz wenig Ammoniakwasser in Lösung gebracht, welch' letztere mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Sofort schied sich ein weissgelber Niederschlag aus, der, aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgendes Resultat lieferte :

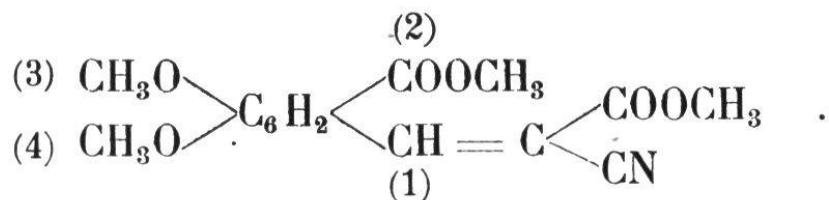
0,1950 g Substanz gaben  
0,0856 g Silber.

Gefunden : Berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{NAg}_2$  :

Ag 43,90 % 43,99 %.

Es ist bemerkenswert, dass dieses Silbersalz sich ohne Zersetzung umkristallisieren lässt, wenn man rasch dabei verfährt.

Opianalcyanessigsäuredimethylester,



1,5 g (1 Mol.) des eben beschriebenen Silbersalzes wurden mit 1 g Methyljodid (etwas mehr als 2 Molekülen) unter Zusatz von etwa 50 ccm Methylalkohol in einem zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Der entstandene Methylester wurde durch Umkristallisieren aus

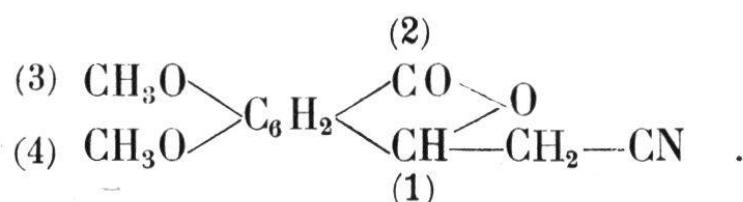
Methylalkohol von beigemengtem Silberjodid befreit und so in Täfelchen von Schmelzpunkt 131° erhalten. Dieselben sind löslich in der Hitze in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin.

Die Analyse der bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen, die den für den zu erwarteten Methylester berechneten entsprechen :

0,1387 g Substanz gaben  
0,2985 g Kohlendioxyd und  
0,0652 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> N :
C 58,70 %	59,01 %
H 5,22 %	4,92 %

### Mekonylacetonitril,



Um nun die Opianalcyanessigsäure derselben Folge von Reaktionen zu unterwerfen, welche Bistrzycki und Wedel an dem analogen Kondensationsprodukt aus Phtalaldehydsäure und Cyanessigsäure ausgeführt hatten (vgl. die Einleitung), wurde erstere Säure zunächst der Kohlendioxydabspaltung unterzogen.

2 g Opianalcyanessigsäure wurden in einem weiten Reagenzglase im Schwefelsäurebade auf 170° (Badtemperatur), also 14° über ihren Schmelzpunkt so lange erhitzt, bis die anfangs ziemlich starke Ent-

wickelung von Kohlendioxyd vollständig aufgehört hatte. Die dicke, bräunlichgelb gefärbte Schmelze wurde noch warm mit Alkohol (von 93 Gewichtsprozent) übergossen und darin gelöst. Der beim Erkalten der klaren Lösung ausfallende Körper wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei er in schönen, glänzenden Täfelchen erhalten wurde. Die Ausbeute an so gereinigter Substanz betrug etwa 1 g, d. h. 60 % der theoretisch möglichen Menge.

Der Körper schmilzt bei  $139^{\circ}$ ; er ist in Alkohol und Benzol in der Hitze ziemlich löslich, weniger in siedendem Wasser.

Die Substanz wurde bei  $80^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Analyse unterworfen:

I. 0,1987 g Substanz gaben  
0,4486 g Kohlendioxyd und  
0,0887 g Wasser.

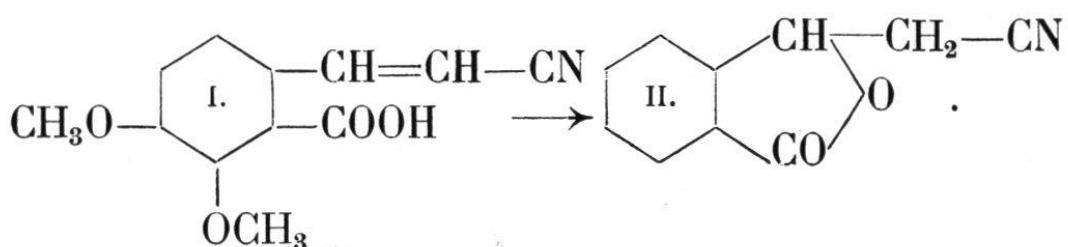
II. 0,2356 g Substanz gaben  
12,8 ccm feuchten Stickstoff bei  
15° und 720 mm Druck.

Gefunden :		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N :
I.	II.	
C	61,57	—
H	4,96	—
N	—	5,98
		61,80 %
		4,72 %
		6,00 %

Der Analyse zufolge besitzt die Verbindung die Bruttoformel  $C_{12}H_{11}O_4N$  und scheint durch einfache Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Opianalcyansäure hervorgegangen zu sein:



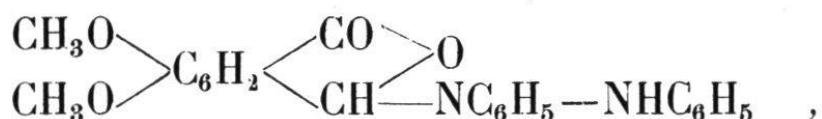
Der Umstand, dass die Substanz in verdünnter Sodalösung sogar bei kurzem Erwärmen unlöslich ist, während sie sich bei schwachem Anwärmen in verdünnter Kalilauge leicht löst, zeigt jedoch, dass hier keine Carbonsäure vorliegt, sondern das die Substanz als ein Lacton (II) anzusprechen ist, das aus der ursprünglich entstandenen Säure (I) durch eine Atomverschiebung zu Stande gekommen ist.



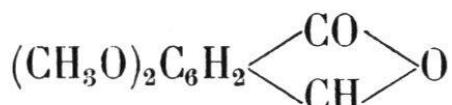
Ganz ähnlichen Umlagerungen sind Bistrzycki und Wedel, auch andere Forscher — wie in der Einleitung besprochen wurde — wiederholt begegnet.

Es wird im Folgenden gezeigt werden, dass die Umwandlungen des vorliegenden Körpers mit der Formel II in bestem Einklange stehen.

Der bisherigen Bezeichnungsweise gemäss sollte eine Verbindung der Formel II als Opianylacetonitril bezeichnet werden analog z. B. dem Opianylhydrazobenzol,

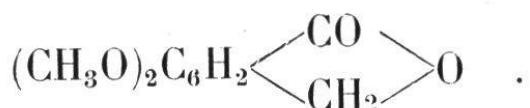


von Bistrzycki<sup>1)</sup>). Allein es ist formell nicht korrekt, den Rest

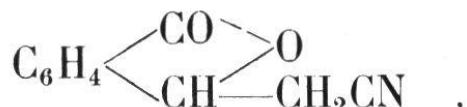


als « Opianyl » zu bezeichnen. Er ist vielmehr ein Rest des Mekonins,

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2521 (1888).



Dementsprechend sei die obige Verbindung **Mekonylacetonitril** genannt. Die Analogie mit dem Phtalidylacetonitril von Bistrzycki und Wedel,



kommt durch letzteren Namen besser zum Ausdruck.

### Opianalacetonitril,



Gleich dem Phtalidylacetonitril lässt sich das Mekonylderivat durch Aufspaltung des Lactonringes leicht in eine ungesättigte Nitrilsäure überführen.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Mekonylacetonitril mit sehr verdünnter Kalilauge schwach erwärmt, die entstandene, klare Lösung wieder abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der aus wässrigem Alkohol in gut ausgebildeten, mikroskopischen Tafeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt derselben ist wechselnd und sehr unscharf, weil ein Teil der Substanz sich schon vor dem Schmelzen in das vorstehend beschriebene, bei  $139^{\circ}$  schmelzende Mekonylacetonitril umlagert. So entstehen Gemische, die je nach der Art des Erhitzens ganz verschieden schmelzen.

Die Substanz erwies sich schon in der Kälte als leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, dagegen schwer löslich in siedendem Benzol und unlöslich in Ligroin.

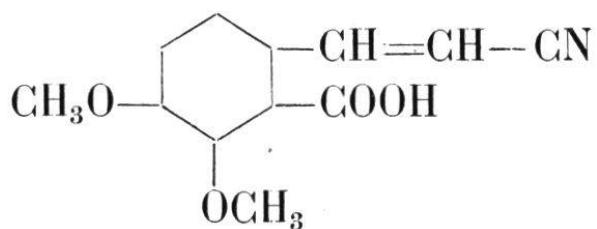
Die Ausbeute betrug 1,5 g = 75 % der von der Theorie verlangten.

Die Analyse der bei  $80^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0,1831 g Substanz gaben  
0,4154 g Kohlendioxyd und  
0,0806 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N :
C      61,87	61,80 %
H      4,88	4,72 %

Wie erwartet wurde, erwies sich also die Verbindung als gleich zusammengesetzt mit dem Mekonyl-acetonitril, von dem sie sich aber durch ihre Löslichkeit in kalter, verdünnter Sodalösung scharf unterscheidet. Dieser Umstand charakterisiert die Verbindung als eine Säure, der, in Analogie mit dem Befunde von Bistrzycki und Wedel, die Formel

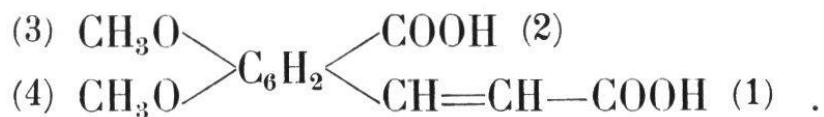


zuzuschreiben ist.

Der kürzeste Name für eine derart konstituierte Verbindung ist Opianalacetonitril (verg. S. 19).

Fügt man zu der kalten, verdünnten, alkalischen Lösung dieser ungesättigten Nitrilsäure verdünnte Kaliumpermanganatlösung, so färbt sich das Gemisch sofort braun (Vrgl. S. 27).

Opianalessigsäure,



War die für das Opinialacetonitril angenommene Formel richtig, so musste es bei vorsichtiger Verseifung eine ungesättigte Dicarbonsäure liefern.

1 g Opianalacetonitril wurde mit etwa 50 ccm 18 %iger Kalilauge am Rückflusskühler so lange gekocht (etwa 6 Stunden), bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr zu bemerken war. Die erkaltete alkalische Lösung wurde darauf mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, aus dem er sich in Nadelchen ausschied, die meist sternförmig angeordnet waren. Die Menge derselben betrug 0,7 g = 75 % der theoretisch möglichen. Sie schmelzen bei 162°. Die beim Erkalten erstarrte Substanz schmilzt etwa 6° höher, weil, wie gezeigt werden wird, eine Umlagerung stattgefunden hat. Die Verbindung ist schon in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in heissem Alkohol, dagegen sehr wenig löslich in Benzol und noch weniger in Ligroin.

Nach dem Trocknen des Körpers bei 80° ergab die Analyse folgendes Resultat :

0,1792 g Substanz lieferten  
0,3766 g Kohlendioxyd und  
0,0774 g Wasser.

Gefunden :

C 57,31

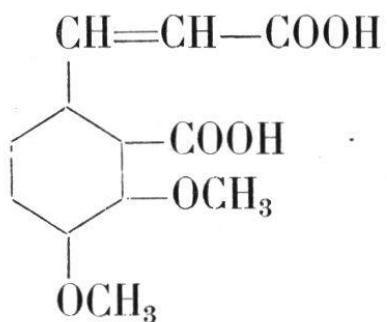
H 4,80

Berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> :

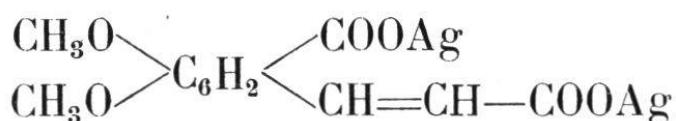
57,14 %

4,80 %

Demnach besitzt die Verbindung die Zusammensetzung der erwarteten, ungesättigten Dicarbonsäure. Dass dieselbe thatsächlich vorliegt, ergiebt sich aus dem Verhalten der Substanz gegen Kaliumpermanganat<sup>1)</sup> und gegen Brom. Löst man nämlich die Substanz in stark verdünnter Sodalösung, und fügt eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat hinzu, so tritt sofort eine Braunfärbung des Gemisches ein, wodurch die Säure als eine ungesättigte charakterisiert ist. Dasselbe folgt aus ihrer Additionsfähigkeit für Brom (siehe unten). Demnach ist der vorliegenden Dicarbonsäure die folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben :



### Opianalessigsaurer Silber.



Wie vorauszusehen war, giebt die Opianalessigsäure ein Disilbersalz, das aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Silbernitrat gefällt wird. Dasselbe wurde gut ausgewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen :

---

<sup>1)</sup> A. Baeyer, Liebig's Ann. 245, 146.

0,2650 g Substanz gaben  
0,1232 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Ag <sub>2</sub> :
Ag 46,49	46,35 %

**2-Carboxy-3,4-dimethoxy-exodibromhydrozimtsäure,**



Von der Opianalessigsäure war zu erwarten, dass sie als ungesättigte Verbindung Brom addiren würde, wenn auch vorausgesehen worden konnte, dass die Bromaddition, ähnlich wie bei der Orthonitrozimtsäure<sup>1)</sup>, nicht leicht vor sich gehen würde. Der Versuch hat beide Voraussetzungen bestätigt.

2,5 g der ersteren Säure wurden in konzentrierter Eisessiglösung mit etwa 1 ccm Brom versetzt und 6 Tage im zerstreuten Tageslichte stehen gelassen. Die Menge des angewandten Broms war 2 Molekülen entsprechend gewählt worden, um, falls gleichzeitig eine Substitution im Benzolkern eintreten sollte, noch genügend Brom für die Addition zur Verfügung zu haben. Es wurde eine nur minimale Bromwasserstoffentwicklung bemerkt. Nach Verlauf der genannten Zeit wurde der Eisessiglösung Wasser zugesetzt, wodurch ein schwach gefärbter Niederschlag in einer Ausbeute von 0,7 g ausgefällt wurde, der sich unter dem Mikroskop als krystallinisch erwies. Krystallisationsversuche aus Benzol oder Chloroform, in denen

<sup>1)</sup> Baeyer Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 2257 (1880).

der getrocknete Niederschlag in der Hitze schwer löslich ist, misslangen. Aus Eisessig und Wasser liess er sich zwar umkristallisieren, jedoch mit so grossen Verlusten, dass darauf verzichtet, und der Körper als Rohprodukt analysiert wurde. Er beginnt bei  $188^{\circ}$  sich zu zersetzen und schmilzt bei  $190^{\circ}$ .

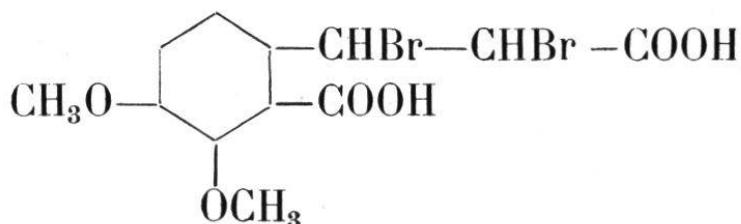
Die bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung lieferte folgende Resultate:

0,2122 g Substanz gaben  
0,1935 g Silberbromid.

Gefunden : Berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>3</sub> :

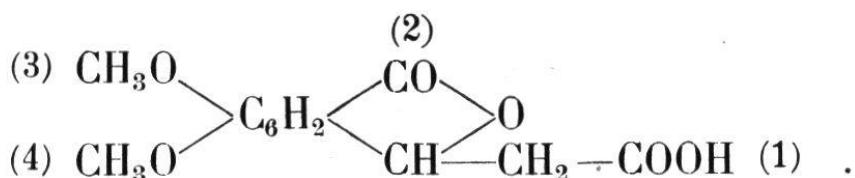
Br 38,80 38,83 %

Der Analyse zufolge liegt in der Verbindung das erwartete Dibromid vor, dem, entsprechend der zugehörigen ungesättigten Säure, die Konstitutionsformel

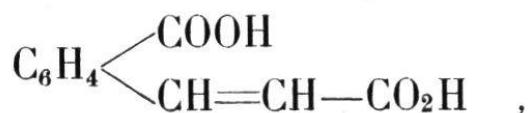


zuzuschreiben ist.

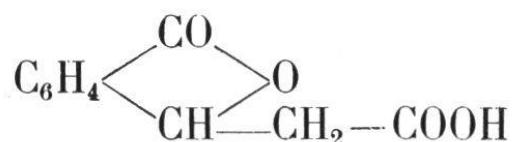
### **Mekonylessigsäure (Mekoninessigsäure),**



Wie schon in der Einleitung (Seite 12) erwähnt, geht die Zimt-o-carbonsäure,

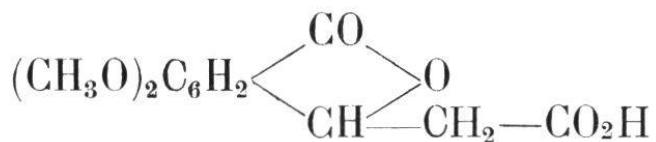


beim Schmelzen in ein isomeres Lacton von der Formel



über.

Es war demnach im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Opianalessigsäure der gleichen Umwandlung fähig wäre, wobei die Bildung einer Säure von der Formel



zu erwarten war. Eine derart konstituirte Säure ist bereits bekannt: es ist die Mekoninessigsäure, deren Entstehungsweise nach Liebermann und Kleemann<sup>1)</sup> auf Seite 6 bereits besprochen wurde.

Der Versuch ergab, dass diese Umlagerung der Opianalessigsäure tatsächlich und zwar sehr leicht eintrat, wenn die letztere in einem Schwefelsäurebade, dessen Temperatur auf 175° gehalten wurde, eine halbe Stunde lang erhitzt wurde. Die erkaltete Schmelze wurde in einer möglichst geringen Menge siedenden absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und der auskrystallisierende, weisse Niederschlag aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Die so dargestellte Verbindung krystallisiert in farblosen, glänzenden Täfelchen oder flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 168° liegt, und die in der Hitze schon in Wasser leicht löslich sind; noch leichter werden sie von siedendem Alkohol aufgenommen, während sie sich in kochendem Benzol sehr schwer lösen. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 19, 2290 (1886).

0,1837 g Substanz gaben  
0,3830 g Kohlendioxyd und  
0,0806 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> :
C 56,85	57,14 %
H 4,87	4,76 %.

Die Salzbildung der Mekoninessigsäure, deren Schmelzpunkt zu 167° angegeben wird, beschreiben Liebermann und Kleemann folgendermassen :

« Die wässrige Lösung ihres Ammonsalzes fällt aus Kupfervitriollösung einen blauen, aus kochendem Wasser krystallisierenden Niederschlag ; aus Silberlösung einen weissen, aus siedendem Wasser in Wärzchen erhältlichen ; Bleiacetat giebt eine weisse Fällung, die, im Überschuss des Fällungsmittels zuerst löslich, sich gleich darauf von neuem in unlöslicher Form abscheidet. Das Baryumsalz ist löslich, während das Calciumsalz alsbald in Nadeln ausfällt. »

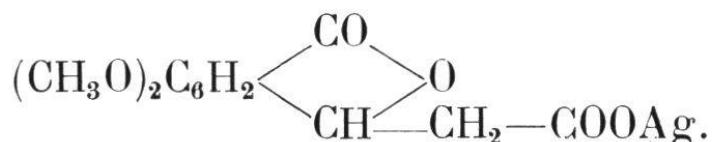
Ganz genau das gleiche Verhalten ihrer Salze zeigte die vorliegende Säure, womit ihre Identität mit der Säure von Liebermann und Kleemann mit voller Sicherheit erwiesen ist. Erwähnt sei, dass das Calciumsalz, das die beiden Forscher mit Recht als « sehr charakteristisch »<sup>1)</sup> bezeichnen, in mikroskopischen, an beiden Enden gefransten Nadelchen oder Nadelbüscheln krystallisiert.

Ganz prägnant unterscheidet sich die Mekonylessigsäure von der Opianalessigsäure im Verhalten gegen Kaliumpermanganat (vergl. Seite 27). Löst man nämlich erstere Säure in verdünnter Sodalösung

<sup>1)</sup> a. a. O. Seite 2292.

und fügt stark verdünnte Permanganatlösung hinzu, so bleibt das Gemisch stundenlang rot gefärbt, ohne dass eine Reduktion des Permanganats durch Braunkärbung sich bemerkbar macht.

**Mekonylessigsäures Silber,**



Um die Mekoninessigsäure als eine einbasische zu charakterisieren, haben Liebermann und Kleemann das Silbersalz dargestellt und analysiert.

Auch die von mir erhaltene Säure giebt in der üblichen Weise (in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat versetzt) ein weisses, recht beständiges Silbersalz, dessen Analyse den einem Atom entsprechenden Silbergehalt erwies :

0,1000 g Substanz gaben

0,0300 g Silber.

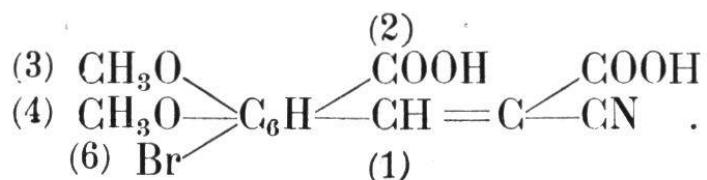
Gefunden :

Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Ag}$  :

Ag 30,00

30,08 %.

**Bromopianalcyanessigsäure,**



Die vorstehend geschilderte Reaktionsfolge hat ergeben, dass das Kondensationsprodukt aus Opian- und Cyanessigsäure, das selbst konstitutionell ver-

schieden von dem Kondensationsprodukt der Phtalaldehydsäure mit Cyanessigsäure ist, ganz analoge Umwandlungsprodukte wie letzteres liefert. Demnach schien es erwünscht, diese Serie von Reaktionen noch an einem weiteren Beispiel zu studieren, und zwar wurde zu diesem Zwecke die Bromopiansäure gewählt, die sich öfters abweichend von der nicht bromierten Säure verhält<sup>1)</sup>.

Die Ausführung der Kondensation von Bromopian-säure mit Cyanessigsäure wurde in genau der gleichen Weise vorgenommen, wie sie für die Opiansäure oben angegeben worden ist. Zur Verwendung gelangten:

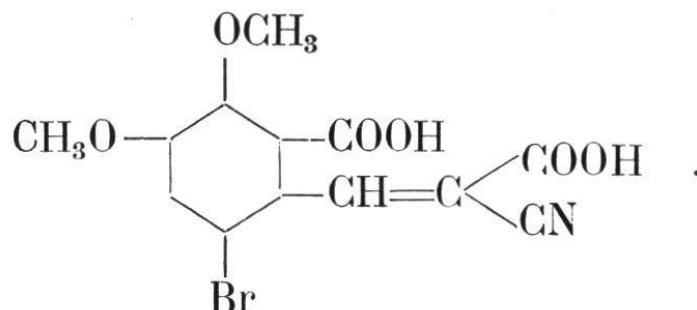
2,9 g Bromopiansäure (1 Mol.),  
0,85 g Cyanessigsäure (1 Mol.),  
4, g Natronlauge von 30 % (3 Mol.),  
2,8 ccm Wasser.

Nach zweistündigem Stehen der Reaktionsmischung, wurde durch langsamen Zusatz von verdünnter Salzsäure ein weisser Niederschlag ausgefällt, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in mikroskopischen, flachen Prismen erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 2,8 g, d. h. ungefähr 80 % der von der Theorie verlangten.

Entstehungsweise, Analyse und Verhalten (besonders auch das unten beschriebene Disilbersalz) charakterisieren die vorliegende Substanz als Analogon des Opiansäurederivates, nämlich als Bromopianalcyanesigsäure,

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Bistrzycki und Cybulski, Ber. d. chem. Ges. **25**, 1987 (1892).



Dieselbe ist schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Eisessig oder in Alkohol; von Benzol oder Ligroin wird sie so gut wie gar nicht gelöst. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Kohlendioxydabspaltung. Der Zersetzungspunkt ist wechselnd. Er wurde je nach der Art des Erhitzens zwischen 159° und 166° gefunden.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz :

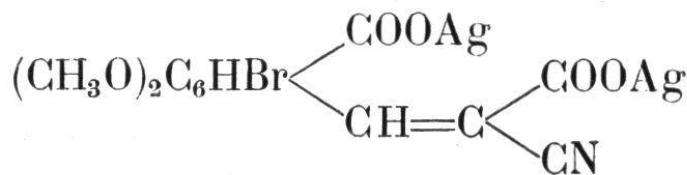
I. 0,1982 g Substanz gaben  
0,1039 g Silberbromid.

II. 0,2021 g Substanz gaben  
7,2 ccm feuchten Stickstoff bei  
15,5° und 717 mm Druck.

Gefunden : Berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NBr :

	I.	II.	
Br	22,30	—	22,44 %
N	—	3,91	3,93 %

### Bromopianalcyanessigsaurer Silber,

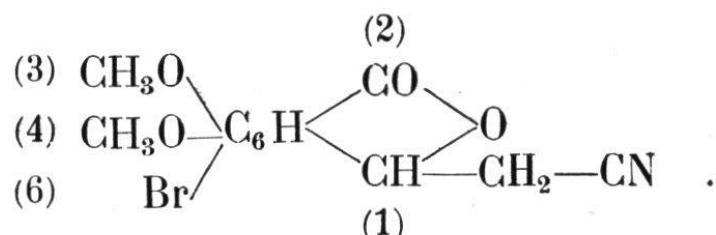


Das Silbersalz der obigen Säure wurde in der üblichen Weise dargestellt, durch Lösen der Substanz in sehr verdünntem Ammoniakwasser, Abblasen des überschüssigen Ammoniaks und Zusatz von Silbernitratlösung. Der ausfallende, weisse Niederschlag lässt sich, abweichend vom analogen bromfreien Silbersalz (Seite 20), nicht aus Wasser umkristallisieren. Er wurde daher mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen im braunen Vakuum-Exsiccator direkt analysiert.

0,1532 g Substanz gaben  
0,0576 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> NBrAg <sub>2</sub> :
Ag 37,60	37,89 %.

### Brommekonylacetonitril,



3 g Bromopianalcyanessigsäure wurden im Schwefelsäurebade auf eine Temperatur von 160° (in der Schwefelsäure gemessen), also um 6° über den Schmelzpunkt erhitzt, bis die Kohlendioxydentwickelung vollständig aufgehört hatte. Dann wurde die noch nicht ganz abgekühlte Schmelze in Alkohol gelöst und der beim Erkalten der Lösung ausfallende Körper nochmals aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Leider geht bei diesem zweimaligen Umkristallisieren so viel verloren, dass die Ausbeute bloss 1 g = 38 % der

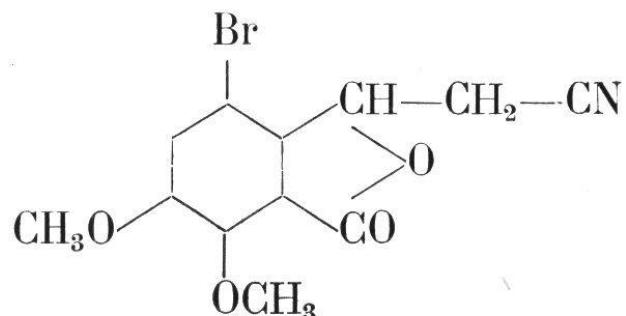
theoretischen beträgt. Die Substanz bildet mikroskopische Blättchen von Schmelzpunkt  $154^{\circ}$ — $155^{\circ}$ , die in Alkohol ziemlich, in Benzol sehr leicht, dagegen in Ligroin so gut wie unlöslich sind.

Zur Analyse wurde die Verbindung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1850 g Substanz gaben  
0,3446 g Kohlendioxyd und  
0,0567 g Wasser.

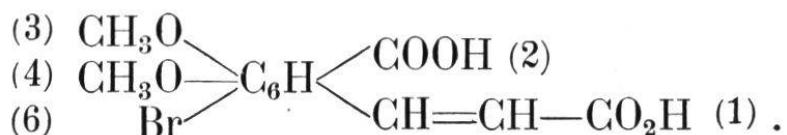
Gefunden :	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> BrN :
C    46,37 %	46,45 %
H    3,40 %	3,24 %

Diese Zahlen zeigen, dass der Körper durch eine Kohlendioxydabspaltung aus dem Ausgangsmaterial entstanden ist. Weil aber die vorliegende Verbindung, gleich dem entsprechenden Opiansäureabkömmling (Seite 23), in verdünnter Sodalösung unlöslich ist, muss auch sie als ein unter Wasserstoffverschiebung gebildetes Lacton aufgefasst werden, dem die Konstitutionsformel

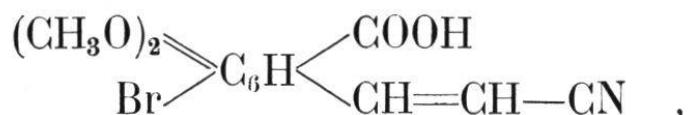


und der Name Brommekonylacetonitril zuzuschreiben ist.

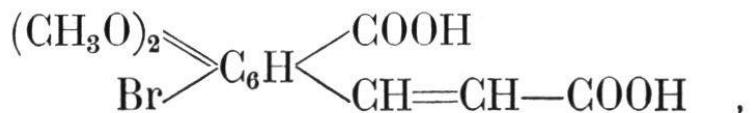
Bromopianalessigsäure,



Versucht man den Lactonring im Brommekonyl-acetonitril mit Alkalien aufzuspalten, so wird auch leicht die Nitrilgruppe angegriffen. Es wurde darauf verzichtet, das zu erwartende erste Einwirkungsprodukt des Alkalis, die Nitrilsäure von der Formel



zu isolieren; sondern es wurde sofort die Verseifung auch auf die Nitrilgruppe ausgedehnt, indem die Darstellung der entsprechenden, zweibasischen Säure,



angestrebt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Brommekonylace-tonitril in 50 ccm 15 %iger Kalilauge gelöst und die Lösung am Rückflusskühler so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr bemerkt werden konnte. Dazu waren etwa vier Stunden erforderlich. Dann wurde die alkalische Lösung abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei ein weisser Niederschlag erhalten wurde. Aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, bildet derselbe farnkrautartig verästelte oder flache, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln, die un-

scharf bei 150°—151° schmelzen. Sie lösen sich schon in der Kälte beträchtlich in Alkohol und Eisessig, während sie selbst in heissem Benzol nur äusserst wenig löslich sind. Die Ausbeute war recht befriedigend; sie betrug 0,8 g, was etwa 75 % der theoretisch zu erwartenden Menge ausmacht.

Die bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung wurde der Analyse unterworfen:

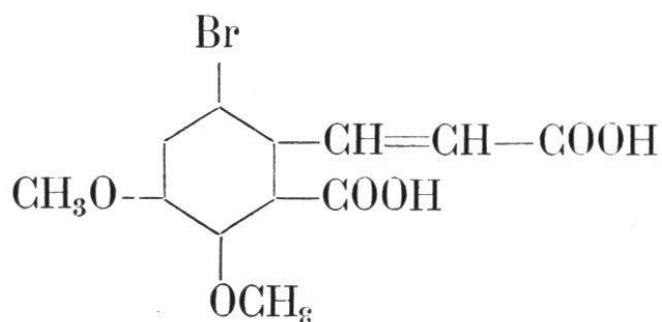
0,1813 g Substanz gaben  
0,2902 g Kohlendioxyd und  
0,0589 g Wasser.

Gefunden :

Berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Br :

C	43,65	43,50 %
H	3,61	3,32 %

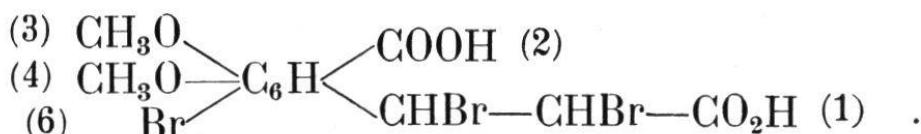
Aus der Analyse ergibt sich, dass die erwartete Dicarbonsäure von der Formel



vorliegt. Auch das Verhalten des Körpers steht mit dieser Formel im Einklange.

Insbesondere beweist das gleich zu beschreibende Bromadditionsprodukt das Vorhandensein der doppelten Bindung.

2-Carboxy-3-4-dimethoxy-5-brom-exo-dibromhydrozimtsäure,



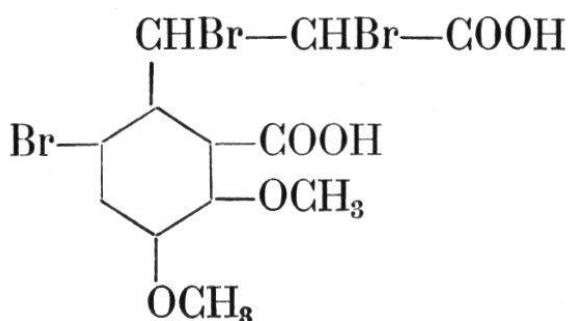
2 g der eben beschriebenen Säure wurden in Eisessig gelöst und mit 0,6 ccm Brom (4 Atomen) im zerstreuten Lichte einige Tage stehen gelassen. Nachdem die Lösung bedeutend heller geworden war, wurde sie mit Wasser versetzt, wobei ein rötlich gefärbter Niederschlag entstand, leider jedoch in so geringer Ausbeute, dass auf das Umkristallisieren desselben verzichtet werden musste. Der Körper wurde nach mehrmaligen Auswaschen mit verdünntem Alkohol erst im Vakuum, dann bei 80° getrocknet und direkt analysiert:

0,1966 g Substanz gaben  
0,2252 g Silberbromid.

Gefunden : Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Br}_3$  :

Br 48,74 48,88 %.

Der Analyse zufolge liegt ein Dibromadditionsprodukt der Bromopianalcyanessigsäure vor. Dem Körper ist seiner Zusammensetzung und Bildungsweise nach die Konstitutionsformel

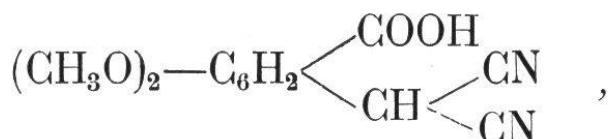


zuzuschreiben. Er löst sich in verdünnter Sodalösung schon in der Kälte, ist ferner leicht löslich in kaltem Eisessig, weniger in siedendem Chloroform, so gut wie unlöslich in Ligroin.

---

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kondensationsprodukte aus Opiansäure resp. Bromopiansäure und Cyanessigsäure derselben Umwandlungen fähig sind, wie das Produkt aus Phtalaldehydsäure und Cyanessigsäure.

Es wurde nun der Wunsch rege, festzustellen, ob der mehrfach beschriebene Übergang eines ortho-carboxylierten Zimtsäurederivates in ein isomeres, gesättigtes Lacton auch bei weiteren Körpern dieser Gruppe zu beobachten sei. Für diesen Zweck bot sich als leicht zugängliches Ausgangsmaterial das von Bistrzycki und Wedel<sup>1)</sup> schon beschriebene Opianalmalonitril,



dar, das Kondensationsprodukt von Opiansäure und Malonitril.

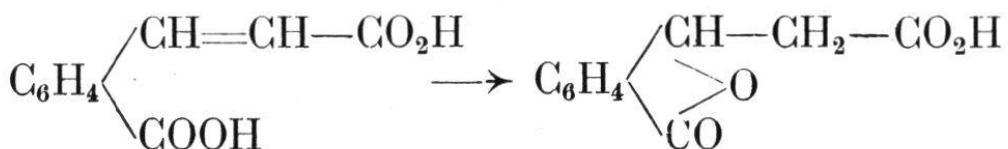
Die Umlagerung in ein gesättigtes Lacton wurde versucht durch etwa viertelständiges Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, also durch dasselbe Mittel, durch welches Ehrlich und Benedikt<sup>2)</sup> die Zimtorthocarbonsäure

---

<sup>1)</sup> Vergl. Inauguraldissertation von J. Wedel, Freiburg (Schweiz) 1900. Seite 48.

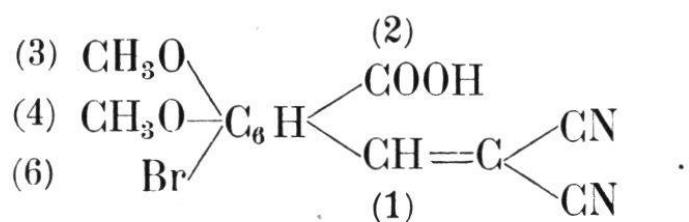
<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 9, 529.

in die isomere Benzhydrylessigcarbonsäure übergeführt hatten:



Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde allmählich Wasser hinzugegeben, wobei sich ein Öl ausschied, das in der Kälte bald krystallinisch erstarrte. Das gut ausgewaschene und getrocknete, rohe Produkt erwies sich aber, fein zerrieben, als in verdünnter Sodalösung löslich und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des unveränderten Opianalmalonitrils:  $153^{\circ}$ — $154^{\circ}$ . Die erwartete Isomerisierung (Lactonringbildung) war also nicht eingetreten. — In der Hoffnung bei dem entsprechenden Bromopiansäurederivat vielleicht doch zu einem Lactonkörper zu gelangen, wurde zunächst das bisher noch unbekannte Bromopianalmalonitril dargestellt und dieses dann analogen Umwandlungsversuchen unterworfen.

## Bromopianalmalonitril,



2,9 g Bromopiansäure (1 Mol.) und 0,66 g Malonitril (1 Mol.) wurden in 18 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst. Dieser noch warmen Lösung wurde eine kalte Auflösung von 0,25 g Natrium (etwas mehr als ein Atom) in 15 ccm absolutem Alkohol zugesetzt. Die Mischung, aus welcher sich ein Nieder-

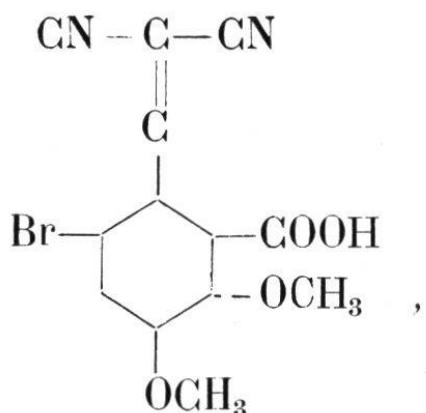
schlag abgeschieden hatte, wurde nach zweistündigem Stehen mit Wasser verdünnt, wobei der Niederschlag sich löste, und mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene weisse Produkt wurde aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert erhalten in einer Menge von 2,3 g, d. h. etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretisch zu erwartenden. Die Verbindung schmilzt bei  $193^{\circ}$  und ist leicht löslich im siedenden Benzol, ziemlich leicht im kochenden Alkohol. Aus der Benzollösung wird sie bei Zusatz von Ligroin ausgefällt.

Analyse des bei  $80^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers:

- I. 0,1786 g Substanz gaben  
0,3016 g Kohlendioxyd und  
0,0482 g Wasser.
  - II. 0,1806 g Substanz gaben  
0,3053 g Kohlendioxyd und  
0,0458 g Wasser.
  - III. 0,1860 g Substanz gaben  
15 ccm feuchten Stickstoff bei  
 $21^{\circ}$  und 711 mm Druck.

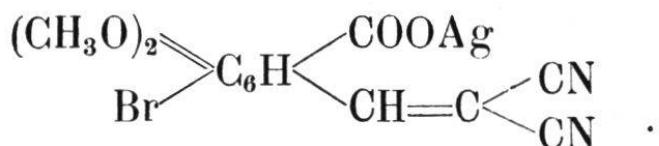
Gefunden :			Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Br :	
	I.	II.	III.	
C	46,06	46,10	—	46,29 %
H	2,99	2,81	—	2,67 %
N	—	—	8,53	8,31 %

Die erhaltenen Analysenzahlen stimmen also mit den für das erwartete Bromopianalmalonitril,



berechneten überein.

### Silbersalz des Bromopianalmalonitrils,



In üblicher Weise wurde das Silbersalz der vorstehend beschriebenen Säure bereitet, indem zu ihrer ganz schwach ammoniakalischen Lösung Silbernitratlösung hinzugefügt wurde, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel.

Die Analyse des im Vakuum unter Lichtabschluss getrockneten Salzes führte zu folgenden Zahlen :

0,1880 g Substanz gaben  
0,0452 g Silber.

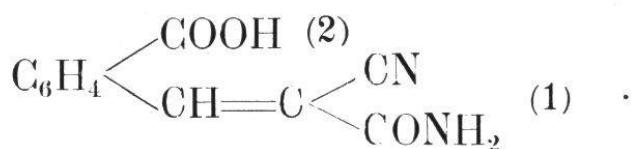
Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{BrAg}$ :
Ag 24,04	24,32 %.

Das Salz erwies sich am Licht als unbeständig.

Die nunmehr vorgenommenen Versuche, das vorstehend beschriebene, saure Kondensationsprodukt aus Bromopiansäure und Malonitril in ein isomeres, nicht saures Lacton zu verwandeln, schlugen auch in diesem Falle fehl: Kochte man die Säure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat oder auch mit Phosphoroxychlorid, so erhielt man Gemische, die in ihre Komponenten zu zerlegen nicht gelang. Infolgedessen wurde versucht, analoge Paare von Isomeren wie das gewünschte — nämlich eine ungesättigte Säure und ein isomeres, gesättigtes Lacton — aus den Kondensationsprodukten zu erhalten, welche sich voraussichtlich aus Phtalaldehydsäure, beziehungsweise Opiansäure und Cyanacetamid erhalten liessen. Heuck<sup>1)</sup> hat nämlich gezeigt, dass sich Aldehyde eben so leicht wie mit Malonitril auch mit Cyanacetamid kondensieren lassen. Diese Reaktion wurde nun zunächst mit den genannten beiden Orthoaldehydosäuren und Cyanacetamid ausgeführt und die erhaltene Produkte sodann auf ihre Umlagerungsfähigkeit untersucht.

**$\alpha$ -Cyanimtsäureamid-o-carbonsäure**

(Benzalcyanacetamid-o-carbonsäure) ,



Eine Lösung äquimolekularer Mengen von Phtalaldehydsäure (1,5 g) und Cyanacetamid (0,84 g)

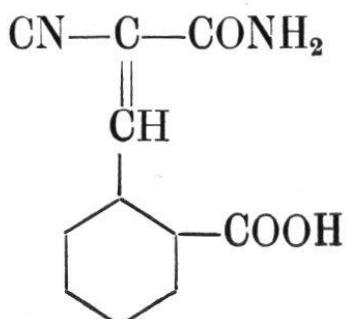
<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2251 (1895).

in warmem, absoluten Alkohol (16 ccm) wurde mit einer absolut-alkoholischen Lösung von (0,25 g) Natrium versetzt. Sofort schied sich das Natriumsalz des gebildeten Kondensationsproduktes als dicker, gelblicher Niederschlag ab. Nach einigem Stehen wurde zu dem Gemisch zunächst ein wenig Wasser hinzugefügt, wobei das Salz in Lösung ging, und sodann durch überschüssige, verdünnte Salzsäure die freie Carbonsäure ausgeschieden. Da die letztere nicht nur in Alkohol, sondern auch in Wasser ziemlich löslich ist, dürfen nicht zu grosse Mengen dieses Lösungsmittels in Anwendung gebracht werden. Aus wässrigem Alkohol krystallisiert die Säure in mikroskopischen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 204°, die, bei 100° getrocknet, folgende Analysenzahlen lieferten:

0,1856 g Substanz gaben  
0,4152 g Kohlendioxyd und  
0,0653 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :
C    61,01	61,41 %
H    3,94	3,70 %

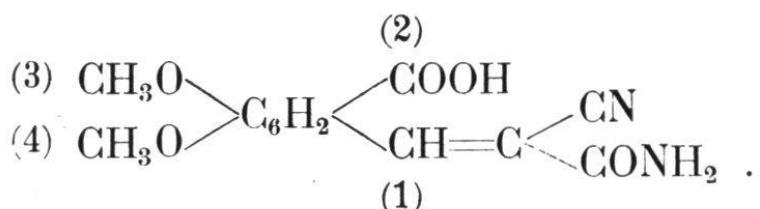
Der Analysenbefund und der Umstand, dass die Substanz in kalter, verdünnter Sodalösung löslich ist, berechtigen zu der Annahme, dass die Kondensation in dem zu erwartenden Sinne verlaufen ist, dass also die erhaltene Säure die Konstitutionsformel



besitzt.

Die Ausbeute, in welcher diese  $\alpha$ -Cyanzimtsäure-amid-o-carbonsäure erhalten wurde, betrug bis zu 1,6 g, was etwa 74 % der theoretisch möglichen Menge entspricht. Die Amidsäure ist schwer löslich in siedendem Wasser, aus dem sie aber umkristallisiert werden kann, und in Alkohol, leichter in kochendem Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

## Opianalcyanacetamid,



Das Opiansäurederivat wurde ganz analog dem entsprechenden Phtalaldehydsäureabkömmling dargestellt. Zur Verwendung gelangten:

2,1 g Opiansäure (1 Mol.),

0,84 g Cyanacetamid (1 Mol.),

beide gelöst in 12 ccm absolutem Alkohol,

0,25 g Natrium, gelöst in 12 ccm absolutem Alkohol.

Auch hier schied sich zunächst ein Natriumsalz aus, das sich auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser wieder löste. Die zugehörige Säure wurde mittelst verdünnter Salzsäure ausgefällt. Sie krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich bei  $202^{\circ}$  zersetzen und in der Hitze leicht löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol sind.

Die Ausbeute an umkristallisierter Substanz betrug  $1,5 \text{ g} = 54\%$  der theoretisch berechneten Menge.

Die Analysen des bei  $80^{\circ}$  getrockneten Körpers lieferten folgende Resultate:

- I. 0,1522 g Substanz gaben  
     0,3152 g Kohlendioxyd und  
     0,0620 g Wasser.

II. 0,1902 g Substanz gaben  
     18 ccm feuchten Stickstoff bei  
     20,5° und 710 mm Druck.

Gefunden :		Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> :	
		I.	II.
C	56,48	—	56,52 %
H	4,52	—	4,35 %
N	—	10,42	10,14 %

Die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und das Verhalten der vorliegenden Verbindung, welche in verdünnter Sodalösung schon in der Kälte leicht löslich ist, gestatten, ihr die folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:

