

## 70. Herbert Meister: Zur Kenntniss der Ester der *m*-Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigäther erhielten Oppenheim und Pfaff die *m*-Oxyvitinsäure in Form ihres Diäthylesters<sup>1)</sup>. Es gelang nicht, aus dem Estergemisch das wesentliche Reactionsproduct zu gewinnen, was nach Angabe der Verfasser in der leichten Zersetzbarkeit<sup>2)</sup> der Aether der Oxyvitinsäure, ferner in der Eigenschaft, mit jeder Spur Wasser Säure zurückzubilden<sup>3)</sup>, und endlich in der Unmöglichkeit, durch Destillation zum Ziele zu kommen, seinen Grund hatte<sup>1)</sup>.

Um zur *m*-Oxyvitinsäure zu gelangen, verfuhr ich nach der von Oppenheim und Pfaff gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup>, löste 1 Theil Natrium in 10 Theilen Essigäther und setzte hierzu die auf Natrium berechnete Menge Chloroform, wobei ich bemerken möchte, dass die Ausbeute wesentlich davon abhängt, dass das Chloroform in die noch heisse Lösung zugegeben wird. Ist der Natriumacetessigester einmal auskrystallisirt, so wirkt das Chloroform auch bei längerem Kochen so gut wie garnicht mehr ein. Nach dem Verseifen mit Natronlauge und mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich die *m*-Oxyvitinsäure in weissen Nadeln (ohne Schmp.).

Es gelang mir, auf vier Methoden den Diäthylester zu gewinnen.

### A. Aus der Säure.

#### I. Mit Alkohol und Schwefelsäure.

Analog der von Böttinger<sup>3)</sup> angewandten Esterificirungsart löste ich einige Gramm Säure in absolutem, heissem Alkohol und setzte zu der abgekühlten Lösung concentrirte Schwefelsäure zu. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler liess eine Probe auf Wasserzusatz nur noch ein Oel und keinen flockigen Niederschlag von Säure mehr fallen. Das auf diese Weise abgeschiedene Oel wurde mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Unter gewöhnlichem Druck siedet dasselbe unter Zersetzung, es krystallisirte jedoch aus der von 280—310° übergelenden Fraction in zu Blättchen vereinigten Nadeln aus. Die getrockneten Krystalle ergaben den Schmelzpunkt 45° und bestätigte folgende Analyse das Vorhandensein des Diäthylesters.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_5$  Proc.: C 61.90, H 6.35; gef. Proc.: C 61.77, H 6.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 929.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 884.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 2345.

## II. Mit Bromäthyl.

5 g Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge trat zuerst völlige Lösung ein, dann Bildung des Kaliumsalzes. Auf Zugabe der erforderlichen Menge Bromäthyl und darauf folgendes mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler wurde die vom Bromkalium getrennte Lösung getrocknet und destillirt. Auch hier krystallisirte der Diäthylester aus der bei 280—310° übergehenden Fraction aus und ergaben die getrockneten Krystalle den Schmelzpunkt 45°.

### B. Aus dem Estergemisch.

Direct.

Da, wie oben erwähnt, eine directe Gewinnung des Esters aus dem auf Zusatz von Chloroform entstandenen Estergemisch von den Verfassern genannter Arbeiten als nicht möglich bezeichnet wurde, hatte ich von den Versuchen in dieser Richtung vorläufig Abstand genommen.

Es zeigte sich jedoch, dass eine Probe des nach den angegebenen Methoden gewonnenen Esters auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht die geringste Spur Säure zurückbildete, sondern völlig unzersetzt mit Säuredämpfen flüchtig war. Ferner liessen sich, wie weiter unten beschrieben, die beiden Estergruppen der Reihe nach verseifen, so dass ich auch zu einem Monoäthylester kam.

Auf Grund dieser Beobachtungen unterwarf ich das Estergemisch

### I. der Destillation mit Wasserdampf,

indem ich zuerst den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Essigäther, sowie das im Ueberschuss zugegebene Chloroform aus dem Wasserbade abdestillirte. Der zurückbleibende, grösstentheils aus ausgeschiedenem Kochsalz bestehende Kuchen wurde mit der zu seiner Lösung nöthigen Menge Wasser übergossen und mit Salzsäure das Estergemisch abgeschieden.

Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen zuerst die letzten Spuren Essigäther u. s. w. über, hierauf der gewünschte Ester, welcher in der Vorlage unter Wasser erstarrte. Derselbe ist zwar schwer flüchtig — mit überhitztem Dampf etwas leichter — doch wählte ich diese Methode zur Darstellung weiteren Materials, da die Ausbeute am besten, etwa 40 pCt. des angewandten Natriums, und das Product völlig rein erhalten wird. Da der Diäthylester sehr leicht in Essigester löslich ist, muss man öfters die Vorlage wechseln. Der Punkt, an dem derselbe anfängt überzugehen, lässt sich daran erkennen, dass Eisenchloridlösung nicht mehr rothviolett gefärbt wird.

### II. Durch Destillation.

Nachdem, wie vorher angegeben, das Estergemisch abgeschieden, Essigäther u. s. w. entfernt und solange mit Wasserdampf über-

getrieben war, bis sich in der Vorlage Krystalle zeigten, ätherte ich den Kolbeninhalt aus und unterwarf, nach dem Abtreiben des Aethers, den Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum. Bei einem Druck von 110 mm ging der Ester bei 242—243<sup>o</sup> unzersetzt über. Schmelzpunkt 45<sup>o</sup>. Bei 465 mm bei 288—289<sup>o</sup>.

*Salze des Metaoxyvitinsäurediäthylesters.*

I. Natriumsalz.

Der Ester wurde in wenig Aether gelöst und die berechnete Menge Natriumalkoholat zugegeben. Auf Zusatz von mehr Aether fiel das Natriumsalz in Flocken und erstarrte beim Umschütteln bald der ganze Inhalt des Gefäßes zu einem dicken Krystallbrei.

Analyse: Ber. Proc.: Na 8.39; gef. Proc.: Na 8.18.

II. Kaliumsalz.

Herstellung ebenso wie beim Natriumsalz.

Analyse: Ber. Proc.: K 13.45; gef. Proc.: K 13.28.

*Monoäthylester.*

Zur Herstellung desselben kochte ich das Kaliumsalz mit Wasser am Rückflusskühler. Nach dem Ansäuern mittels Salzsäure fiel der Ester in weissen Nadeln aus, Schmp. 176—177<sup>o</sup>.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> Proc.: C 58.93, H 5.31; gef. Proc.: C 58.96, 58.86, H 5.65, 5.67.

Setzt man beim Kochen mit Wasser mehr Kalilauge zu, so findet Abspaltung der zweiten Estergruppe statt und es resultirt die Metaoxyvitinsäure (ohne Schmelzpunkt).

*Silbersalz des Monoäthylesters.*

Ich erhielt dasselbe als weissen, käsigen Niederschlag, der sich am Licht dunkel färbte, durch Fällung mit Silbernitrat. Aus heissem Wasser umkrystallisirt erhielt ich das Salz in feinen, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Proc.: Ag 32.63, gef. Proc.: Ag 32.96, 32.80.

Der verbrannte organische Rest ergab:

Analyse: Ber. Proc.: C 58.93, 5.36; gef. Proc.: C 58.86, H 5.67.

Ich glaube, durch die Resultate meiner Untersuchungen, welche ich auf Anregung des Herrn Geh. Hofrathes Prof. Dr. R. Schmitt zu Dresden ausführte, die Existenzfähigkeit der Aethylester der *m*-Oxyvitinsäure zur Genüge bewiesen zu haben.