

Über Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure.

Von **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Durch die bisherigen Untersuchungen ist die Opiansäure als carboxylirter Dimethylprotocatechualdehyd, die Hemipinsäure als carboxylirte Dimethylprotocatechusäure erkannt worden.¹ Die ersten Schritte zum Nachweis dieser Constitution bildeten die Überführung der einbasischen Opiansäure in die zweibasische Hemipinsäure durch Oxydation² und das Entstehen von Mekonin und Hemipinsäure aus Opiansäure beim Erhitzen mit sehr starker Kalilauge,³ welche beide Reactionen auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe in der Opiansäure hindeuteten, ferner die Abspaltung von Jod-, respective Chlormethyl bei der Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoff auf Opiansäure und Hemipinsäure,⁴ durch welche der Schluss auf das Vorhandensein zweier⁵ Methoxyle gerechtfertigt wurde. Ein vollständiger Nachweis für die oben angegebene Constitution der beiden Säuren wurde aber

¹ Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. II. 381; Liebermann und Chojnacki, Berl. Ber. 1871, S. 196; Beckett und Wright, Jahresbericht für 1876, S. 808, 809.

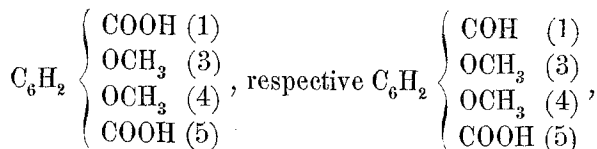
² Wöhler, Ann. Pharm. L. 17; Blyth, Ann. Pharm. L. 44.

³ Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 332, Suppl. II. 381 (Hinweis auf die Analogie mit der Einwirkung der Kalilauge auf Benzaldehyd).

⁴ Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 333, Suppl. II. 378, Suppl. V. 333.

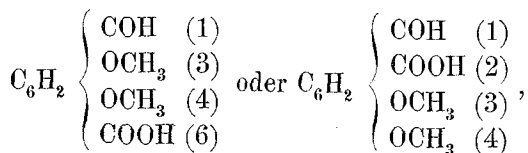
⁵ Matthiessen und Foster haben die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure quantitativ durchgeführt; Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 333.

erst durch Beckett und Wright¹ erbracht, indem sie opiansaures Natron durch Glühen mit Natronkalk in Dimethylprotocatechualdehyd, freie Opiansäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Vanillin, Hemipinsäure durch Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Isovanillinsäure, endlich hemipinsaures Natron durch Erhitzen mit Natronkalk in Dimethylbrenzkatechin überführten. Die Thatsache, dass die Hemipinsäure leicht ein Anhydrid gibt,² macht es ferner sehr wahrscheinlich, dass die beiden Carboxyle in der Orthostellung zu einander sich befinden. Indirect wird die Orthostellung auch dadurch bewiesen, dass die einzige Formel, welche für eine carboxylirte Dimethylprotocatechusäure (respective Dimethylprotocatechualdehyd), in der die beiden Carboxyle (respective die Aldehyd- und Carboxylgruppe) nicht in der Orthostellung sich befinden, möglich ist, nämlich

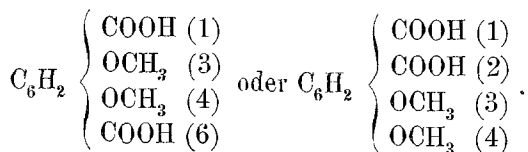


der von Tiemann und Mendelsohn³ dargestellten Isohemipinsäure (respective Isoopiansäure) zukommt.

Es blieben hiernach für Opiansäure und Hemipinsäure zwei Formeln möglich, zwischen denen Beckett und Wright eine Entscheidung nicht treffen konnten, nämlich für Opiansäure



für Hemipinsäure

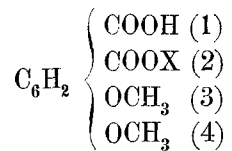


¹ Jahresbericht für 1876, S. 806 ff.

² Matthiessen und Wright, *Annal. Chem. Pharm. Suppl.* VII. 65.

³ Berl. Ber. 1877, S. 393 ff.

Zur Erledigung derstellungsfrage konnte der Umstand dienen, dass die Hemipinsäure, falls ihr die erste Formel zukommt, nur einen sauren Äther geben kann, während im Falle der Richtigkeit der zweiten Formel zwei isomere saure Äther zu erwarten waren. Ferner ist ersichtlich, dass die Hemipinsäure im einen Falle nur Derivate der Protocatechusäure, im andern dagegen auch Abkömmlinge der sechsten, noch unbekanntes Dioxybenzoësäure liefern kann. Es schien nun denkbar, dass man durch Oxydation eines Opiansäureäthers einen sauren Hemipinsäureäther von der Formel



(wobei X ein Alkoholradical bedeutet) darstellen und aus diesem durch Abspaltung des freien Carboxyls zu den Derivaten der sechsten (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure gelangen könnte. Von diesen Gesichtspunkten aus wurden auf Anrathen des Herrn Prof. v. Barth, dem ich sowohl für die Überlassung des verwendeten Narkotins, als auch für die während der Ausführung der Arbeit erhaltenen Rathschläge zu grösstem Danke verpflichtet bin, die nachfolgenden Versuche unternommen. Das Narkotin hatte Herr Prof. v. Barth durch gütige Vermittlung des Herrn Prof. Schorlemmer in Manchester von der bekannten Firma J. F. Macfarlan und Comp. in Edinburgh erhalten. Ich spreche daher sowohl Herrn Prof. Schorlemmer als auch den Herren Macfarlan und Comp. meinen herzlichsten Dank aus.

Die als Ausgangsmaterial dienende Opiansäure wurde, als die Oxydation des Narkotins mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Anderson¹ ein unbefriedigendes Resultat gegeben hatte, nach Matthiessen und Foster mittelst Braunstein und Schwefelsäure dargestellt. Es wurden Portionen von 20 Grm. Narkotin in je 300 CC. Wasser und 17 CC. concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die kochende Lösung portionenweise, aber sehr rasch 30 Grm. Braunstein eingetragen, filtrirt, erkalten

¹ Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 187.

gelassen, von der auskrystallisirenden Opiansäure filtrirt, dann zur Gewinnung des nicht herausgefallenen Theiles der Säure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die färbenden Stoffe gehen nicht in den Äther und die beim Abdestilliren zurückbleibende Opiansäure ist weiss oder ganz schwach gelblich, so dass für die vollständige Reinigung das Umkrystallisiren aus Wasser allein völlig ausreicht. Nach dem Ausschütteln wurde mit Kalk neutralisirt und mit überschüssigem Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Aus dem entstehenden Niederschlage lässt sich mittelst siedenden Alkohols etwas unverändertes Narkotin ausziehen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gefällt. Das Cotarnin scheidet sich in gelben Nadeln ab. Die Ausbeute an Opiansäure betrug $49\frac{1}{2}\%$ des verbrauchten Narkotins (98% der theoretischen), an rohem Cotarnin $41\frac{1}{4}\%$ des Narkotins (72% der theoretischen).

Der Schmelzpunkt der Opiansäure wird in den meisten Lehrbüchern noch immer zu 140° angegeben, obwohl bereits Jörgensen¹ ihn bei $144\frac{1}{2}^\circ$ und Liebermann und Chojnaeki² bei 145° beobachtet haben.³

Ich habe an völlig reiner, durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes dargestellter, in den auch von Prinz⁴ beschriebenen langen, feinen, weissen, prachtvoll seidenglänzenden Nadeln krystallisirter Opiansäure den Schmelzpunkt zu 150° (wie alle folgenden Schmelzpunktsangaben uncorr.) gefunden. Die Reinheit der zur Schmelzpunktsbestimmung verwendeten Substanz wurde durch die Analyse erhärtet.

¹ Journal f. prakt. Chemie, N. F. II. 446.

² Ann. Chem. Pharm. CLXII. 323.

³ Auch der Schmelzpunkt des Mekonins wird in den Lehrbüchern fälschlich zu 110° statt $102\frac{1}{2}^\circ$ angegeben. Die getrocknete Hemipinsäure schmilzt unter Wasserabspaltung; der Schmelzpunkt ist sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Ich habe zwischen 175° und 179° (uncorr.) liegende Zahlen erhalten, während Beckett und Wright 182° (corr.) angeben. Den Schmelzpunkt des durch Sublimiren der Hemipinsäure gewonnenen und durch mehrfaches Umsublimiren gereinigten Anhydrids habe ich zu 169° (uncorr.) beobachtet.

⁴ Journal f. prakt. Chemie, N. F. XXIV. 356.

0·1956 Grm. Substanz gaben 0·4100 Grm. CO₂ und 0·0857 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₅
C. . . .	57·17 ⁰ / ₀	57·14 ⁰ / ₀
H . . .	4·87 ⁰ / ₀	4·76 ⁰ / ₀

Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt die Opiansäure in derberen Nadeln und Prismen, im unreinen Zustand auch in kugeligen oder warzenförmigen Krystallaggregaten.

I. Salze und Methyläther der Opiansäure.

Zum Zwecke der Bereitung des Opiansäuremethyläthers mit Jodmethyl wurden das Kali- und Silbersalz dargestellt.

Das opiansaure Kali wurde durch genaues Absättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, nicht eher aus, als bis das Ganze zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Nur bei Verwendung grosser Mengen (etwa 100 Grm.) gelingt es, einen Theil des Salzes zum Auskrystallisiren zu bringen. Einmal erhielt ich es in prismatischen, im Exsiccator verwitternden Krystallkörnern und kurzen Prismen mit 3¹/₂ Molekülen Krystallwasser, denen einige grössere spröde rhombische Platten beigemengt waren, ein zweites Mal in dünnen spröden Blättern mit 2¹/₂ Molekülen Wasser.

0·2199 Grm. des in Körnern und Prismen krystallisirten, durch Auslesen von beigemengten Platten getrennten und zwischen Fliesspapier getrockneten opiansauren Kalis verloren bei 100° 0·0446 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₉ KO ₅ +3 ¹ / ₂ aq.
H ₂ O in % der lufttrockenen Substanz	20·28	20·26

0·2468 Grm. des in dünnen Blättern krystallisirten lufttrockenen opiansauren Kalis verloren im Exsiccator nach zehntägigem Stehen 0·0378 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5 + 2\frac{1}{2}aq.$
H ₂ O in % der lufttrockenen Substanz	15·32	15·36

0·2090 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·0725 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K ₂ SO ₄ .		
K . . .	15·55%	15·73%

In absolutem Alkohol ist das Salz ziemlich schwer, in gewöhnlichem leicht löslich. Dampft man die mit Thierkohle gereinigte wässrige Lösung des Salzes zur Trockne ein und löst den Rückstand in wenig heissem Alkohol, so krystallisirt das Salz nach ein paar Stunden oder auch Tagen in zwei Modificationen aus, welche zur Analyse durch mechanische Sonderung getrennt wurden. Die eine bildet schöne, derbe, 1—1½ Mm. lange, weisse Prismen, welche ebensoviel Krystallwasser (2½ Moleküle) enthalten wie die aus wässriger Lösung erhaltenen dünnen Blätter. Das Krystallwasser geht sehr langsam im Exsiccator, leicht bei 100° weg.

I. 0·4269 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100°
0·0649 Grm. H₂O.

II. 0·3274 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren beim
sechzehntägigen Stehen im Exsiccator 0·0480 Grm. H₂O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9KO_5 + 2\frac{1}{2}aq.$
	I	II	
Wasserverlust in % . . .	15·20	14·66	15·36

III. 0·3603 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·1263 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K ₂ SO ₄ .		
K in %	15·71	15·73

Die zweite Modification bildet grosse, durchsichtige, schwach gelbliche, rhombische Platten mit abgestumpften Ecken, welche anscheinend dem triklinen System angehören. Eine Messung war nicht ausführbar, weil die Krystalle an der Luft sofort weiss und trüb werden. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser.

0.1790 Grm. lufttrockene Substanz verloren nach dem Trocknen bei 110° 0.0122 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5 + aq.$
Wasserverlust in %	7.31	7.26

0.1636 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0.0568 Grm. K_2SO_4 .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K in %	15.56	15.73

Beim raschen Auskrystallisiren des opiansauren Kalis aus heissen alkoholischen Lösungen erhält man Aggregate von ziemlich grossen Prismen und Blättchen, deren mechanische Trennung jedoch nicht ausführbar ist.

Opiansaures Silber wurde zuerst nach Wöhler¹ durch kurzes Kochen einer wässrigen Lösung von Opiansäure mit einem Überschuss von kohlen-saurem Silber dargestellt. Es scheiden sich dabei schwarze Häute in geringer Menge ab, von denen filtrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirten weisse Prismen, welche am Licht gelb werden. Das Filtrat wurde weiter eingedampft, wobei wieder Schwärzung eintrat. Ebenso bilden sich beim Umkrystallisiren von reinem opiansaurem Silber aus heissem Wasser schwarze Häute. Die folgenden Fractionen sind weiss, mit einem Stich ins Gelbgrüne und enthalten neben dem Salz auch noch freie Opiansäure, wie aus den Silberbestimmungen hervorgeht (gefunden 26.14, 22.90, 22.08% Ag). In der durch Zersetzung dieser unreinen Fractionen zurückgewonnenen Opiansäure liess sich etwas Hemipinsäure nachweisen. Das opiansaure Silber verwittert schon im Exsiccator. Die Analyse der ersten Fraction ergab folgendes Resultat.

I. 0.3557 Grm. lufttrockenes Silbersalz verloren bei 100°
0.0085 Grm. H_2O .

II. 0.4870 Grm. lufttrockenes Silbersalz verloren bei 100°
0.0151 Grm. H_2O .

¹ Ann. Pharm. L., 5.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_9AgO_5 + \frac{1}{2}aq.$
Wasserverlust in % . . .	2·39	3·10	2·84

III. 0·3472 Grm. entwässertes Silbersalz lieferten 0·1188 Grm. metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9AgO_5$
Ag	34·22%	34·07%

Da bei kurzem Kochen der Opiansäure mit Ag_2CO_3 keine vollständige Absättigung stattfindet, ein längeres Kochen aber wegen der eintretenden Silberabscheidung zu vermeiden war, musste für die Darstellung im Grossen eine Methode gesucht werden, welche das Salz durch Fällung in der Kälte liefert. Die Opiansäure musste ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser halber als Kalisalz angewendet werden. Die Fällung mit Silbernitrat lieferte ein ungentügendes Resultat, indem beim Auswaschen zugleich mit dem KNO_3 auch der grössere Theil des Silbersalzes in Lösung gieng. Daher wurde nach dem Vorgang von Pfaundler¹ Fluorsilber angewendet. Einerseits wird dadurch die Anwendung einer concentrirteren Lösung möglich, als die Fällung vollständiger, andererseits ist zum Wegwaschen des Fluorkaliums weniger Wasser nöthig als zu dem des KNO_3 . Es wurde etwas mehr Ag_2CO_3 , als der anzuwendenden Opiansäuremenge entsprach, in Flusssäure gelöst, der Überschuss derselben vollständig verjagt und dann die concentrirteren wässerigen Lösungen des Fluorsilbers und opiansauren Kalis vermischt. Es fällt sofort ein gelblicher, zäher, amorpher Niederschlag heraus, welcher beim Umrühren und Stehenlassen sich vermehrt und in halbkugelige oder warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen übergeht. Nach einer Viertelstunde ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nun wurde mit kaltem Wasser bis zur teigigen Consistenz verrieben, mit der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und scharf abgepresst. Man erhält so einen weissen Presskuchen, der sich am Licht bläulichgrau färbt.

¹ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, math.-naturwissenschaftliche Classe, XLVI, 258; Jahresb. f. 1862, S. 88.

Die Darstellung des Opiansäuremethyläthers wurde zuerst in der Weise versucht, dass opiansaures Kali mit Jodmethyl und Alkohol in Röhren eingeschlossen wurde. Allein beim Erhitzen auf 100° erfolgt nur eine sehr unvollständige Umsetzung, bei $110\text{--}120^\circ$ aber tritt bereits eine tiefgreifende Zersetzung ein. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich Druck und die neben Jodkalium vorhandene dunkle Flüssigkeit liess während des Abfiltrirens noch absorbirtes Gas entweichen. Es wurde wiederholt abdestillirt und auskrystallisirendes Jodkalium beseitigt, schliesslich die auf ein sehr kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine schwärzliche, von einzelnen Kryställchen durchsetzte, syrupöse Masse, welche beim Oxydiren mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat ein rothes saures Harz mit der Eisenchloridreaction des Brenzkatechins, bei der trockenen Destillation weisse Nadeln gab. Da eine Reinigung des schwarzen Syrups nicht gelang, wurde die Hauptmasse desselben trocken destillirt. Das feste Destillat wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist und heissem Wasser, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Man erhält so lanzettförmige Blätter oder dicke Prismen, beim raschen Auskrystallisiren kleine Nadeln. Der Körper schmilzt bei $109\text{--}110^\circ$, ist in der Kälte geruchlos, sublimirt bei 100° langsam unter Verbreitung eines sehr angenehmen vanilleähnlichen Geruches, reagirt neutral und gibt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid- oder Bleizuckerlösung keine Reaction. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, und lässt sich aus wässriger Lösung mit Äther ausschütteln. Er krystallisirt wasserfrei.

0.1545 Grm. Substanz gaben 0.3580 Grm. CO_2 und 0.0770 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$
C	63.20%	63.16%
H	4.82%	5.26%

Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel des Vanillins und es liegt vielleicht ein Isomeres desselben vor. Eine Wiederholung der Verbrennung wurde, so wünschenswerth sie auch

wegen des Deficits im Wasserstoff gewesen wäre, durch den Mangel an Material unmöglich gemacht. Ob der Körper mit dem von Tiemann und Will¹ angekündigten Isovanillin identisch ist, lässt sich wegen der Dürftigkeit der vorliegenden Angaben nicht entscheiden.

Die Darstellung des Opiansäuremethyläthers wurde ferner nach den für den Äthyläther benützten Methoden versucht. Einerseits wurde nach Anderson² in eine Lösung von opiansaurem Kali in Methylalkohol unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich stark roth zu färben begann, wobei sich Chlorkalium ausschied, anderseits wurde nach Wöhler³ Opiansäure mit Methylalkohol übergossen und unter Erwärmen SO₂ bis zur Sättigung eingeleitet. In beiden Fällen wurde ein Gemenge von Opiansäureäther mit unveränderter Opiansäure erhalten, für dessen Trennung sich keine brauchbare Methode auffinden liess.

Daher ist es weitaus am zweckmässigsten, die sehr glatte Einwirkung des Jodmethyls auf opiansaures Silber zur Darstellung des Methyläthers zu verwerthen. Feingepulvertes opiansaures Silber wird mit Methylalkohol übergossen, dann die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt und umgeschüttelt. Es tritt beträchtliche Erwärmung ein (wenn man sehr wenig Methylalkohol angewendet hat, bis zum Sieden, so dass durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muss) und statt des Silbersalzes scheidet sich gelbes Jodsilber aus. Es wird noch einige Zeit fleissig umgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen, dann aufgeköcht, filtrirt, mit Methylalkohol nachgewaschen und die Lösung sehr stark abdestillirt, schliesslich an der Luft verdunsten gelassen. Hat man so weit abdestillirt, dass der Methylalkohol nicht mehr hinreicht, um bei gewöhnlicher Temperatur den Opiansäureäther in Lösung zu erhalten, so scheidet sich entweder ein schweres Öl ab, oder die Flüssigkeit trübt sich milchig durch suspendirte feine Öltropfen. Die Krystallisation tritt in diesem Falle sofort beim

¹ Berl. Ber. XIV. 968.

² Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 193.

³ Ann. Pharm. L., 6.

Übergiessen des Kolbeninhaltes in eine Schale ein. Ein kleiner Theil des Äthers bleibt beim Jodsilber und kann daraus durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden. Es wurden so aus der Opiansäure gegen 80% der theoretischen Menge an Methyläther erhalten. Derselbe bildet theils grosse, messbare, sechseckige Tafeln, theils rosettenförmig gruppirte Nadeln. Zur Befreiung von einer kleinen Menge noch anhaftender brauner Schmiere kann die partielle Krystallisation aus Alkohol dienen.

Der Opiansäuremethyläther ist leicht löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Essigäther; schwerer, aber auch noch ziemlich löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Beim raschen Verdunsten seiner Lösung in Äthylalkohol oder Schwefelkohlenstoff erhält man ihn in feinen, zu baumförmigen Gebilden angeordneten Nadeln. Aus starkem Weingeist krystallisirt er in centimeterlangen, platten, schräg abgestutzten Nadeln, aus heissem Äther in messbaren glasglänzenden, vierseitigen, dicken Tafeln oder sehr kurzen, dicken, schiefen Prismen. Die aus Alkohol erhaltenen messbaren Tafeln sind bereits erwähnt worden. Herr Professor von Lang hat mich durch die Untersuchung dieser beiden Krystallisationen, ebenso wie durch die Ausführung aller noch zu erwähnenden Krystallmessungen, zu grossem Danke verpflichtet. Über die Krystalle des Opiansäuremethyläthers theilte er mir Folgendes mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0.7302 : 1 : 2.0356$.

$ac = 92^\circ 6'$.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle waren plattenförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001, bei den aus Äther erhaltenen waren nebst dieser Fläche auch noch die Flächen 111 stärker entwickelt. Ausserdem wurden noch beobachtet die Flächen 110, 101 und 100.

Der Äther schmilzt bei $83-85^\circ$ und bleibt, einmal geschmolzen, auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig. Der Schmelzpunkt ist übrigens nicht scharf. Schon bei 63° beginnt gewöhnlich die Substanz zu erweichen. Den verhältnissmässig schärfsten Schmelzpunkt zeigen die aus Äther oder Weingeist erhaltenen Krystalle. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt sich der Opiansäureäther theilweise sublimiren.

Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung einer aus Methylalkohol auskrystallisirten und zwischen Fliesspapier abgepressten Probe ermittelt.

0.2277 Grm. Substanz gaben 0.4921 Grm. CO₂ und 0.1189 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₅
C	58.94 ⁰ / ₀	58.93 ⁰ / ₀
H	5.80 ⁰ / ₀	5.36 ⁰ / ₀

Durch Kalilauge wird der Äther leicht verseift. In heissem Wasser ist er schwer, in kaltem fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt anfangs neutral. Wird eine heisse Lösung rasch abgekühlt, so trübt sie sich zuerst milchig und erst später wird sie unter Abscheidung von Nadeln klar. Bei längerem Kochen mit Wasser wird der Äther verseift. Dass die Löslichkeit desselben in heissem Wasser, aber nicht lediglich auf der Verseifung beruht, sondern auch der Äther als solcher in Lösung geht, wurde an Proben, welche aus einer durch möglichst kurzes Erhitzen bereiteten wässrigen Lösung auskrystallisirten, sowohl durch den bei 83—85° gefundenen Schmelzpunkt, als auch durch die Analyse bewiesen.

0.2298 Grm. Substanz gaben 0.4916 Grm. CO₂ und 0.1152 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₁ H ₁₂ O ₅	C ₁₀ H ₁₀ O ₅
C	58.34 ⁰ / ₀	58.93 ⁰ / ₀	57.14 ⁰ / ₀
H	5.57 ⁰ / ₀	5.36 ⁰ / ₀	4.76 ⁰ / ₀

Es schien wünschenswerth, dies ausdrücklich festzustellen, weil Wöhler¹ vom Opiansäureäthyläther angibt, er sei als solcher in Wasser unlöslich.

II. Saure Methyläther der Hemipinsäure; Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure.

Die Oxydation des Opiansäureäthers zu saurem Hemipinsäureäther begegnet sehr bedeutenden Schwierigkeiten. Einmal

¹ Annal. Pharm. L. 6.

wird, mag man die Versuchsbedingungen wie immer modificiren, ein beträchtlicher Theil des angewendeten Oxydationsmittels nicht zur Oxydirung der Aldehydgruppe, sondern zur totalen Verbrennung eines Theiles der Substanz verwendet. Der Opiansäureäther gleicht, was die Beständigkeit der Aldehydgruppe betrifft, vollkommen der freien Opiansäure. Ich habe zur Darstellung von Hemipinsäure Opiansäure mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ in stark schwefelsaurer Lösung bis zur vollständigen Reducirung des $K_2Cr_2O_7$ gekocht, aber dabei nicht einmal ein Drittel der angewendeten Opiansäure in der Form von Hemipinsäure, mehr als die Hälfte unverändert zurtückerhalten. Ein sehr kleiner Theil nur wurde ganz verbrannt, was auch begreiflich ist, da die totale Verbrennung der Opiansäure zwanzig Mal mehr Sauerstoff erfordert, als die Überführung in Hemipinsäure.

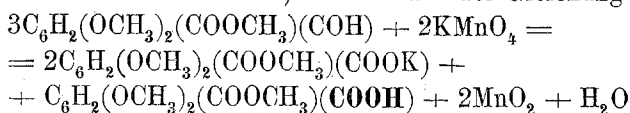
Eine zweite Schwierigkeit liegt in der leichten Verseifbarkeit des Opiansäureäthers, welche bewirkt, dass im Reactionsproduct nicht nur unveränderter Äther und saurer Hemipinsäureäther, sondern auch Opiansäure und als deren Oxydationsproduct Hemipinsäure vorkommen. Hiedurch ist die Trennung der entstehenden Körper sehr erschwert, besonders da Opiansäure und saurer Hemipinsäureäther in ihren Löslichkeitsverhältnissen keine grossen Unterschiede darbieten.

Die Oxydation wurde zuerst mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung versucht und genau nach der für die vollkommen analoge Oxydation des Isoopiansäuremethyläthers gegebenen Vorschrift von Tiemann und Mendelssohn¹ verfahren; allein hiebei entstand kein saurer Hemipinsäuremethyläther. Mehrere Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gaben nicht das gewünschte Resultat. Endlich führte die Variation der Versuchsbedingungen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wässriger Lösung zu der gesuchten Verbindung. Nach vielen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

12 Grm. feingepulverter Opiansäuremethyläther (die Anwendung grösserer Portionen ist nicht vortheilhaft) wurden unter

¹ Berl. Ber. X. 398.

lebhaftem Umrühren mit 250 CC. Wasser in einer Porzellanschale auf 90° erwärmt und dann allmähig portionenweise unter stetem Umrühren mit einem Thermometer eine vorgewärmte Lösung von 6¼ Grm. KMnO_4 (etwas mehr als die berechnete Menge) in 100 CC. Wasser hinzugefügt. Während des Eingiessens der Kaliumpermanganatlösung wurde das Erhitzen unterbrochen. Sank die Temperatur unter 80°, so wurde die Eintragung des Oxydationsmittels sistirt und wieder auf 90—95° erhitzt. Das Eingiessen muss derart regulirt werden, dass keine starke Gasentwicklung bemerkbar wird. Die Abscheidung des MnO_2 erfolgt sofort nach dem Zusatz des KMnO_4 . Die Reactionsflüssigkeit wird dann heiss filtrirt. Das MnO_2 wird auf Fliesspapier getrocknet und zur Gewinnung des darin enthaltenen Opiansäureäthers mit Alkohol ausgezogen. Das farblose Filtrat reagirt neutral, wie dies auch Tiemann und Mendelsohn¹ bei der Oxydation des Isoopiansäureäthers beobachtet haben, obwohl nach der Gleichung



eine schwach saure Reaction zu erwarten wäre. Die Lösung trübt sich milchig beim Erkalten und scheidet dann, indem sie zugleich klar wird, flache Nadeln von Opiansäuremethyläther ab. Die hievon abfiltrirte Flüssigkeit wird sehr stark eingedampft, mit rauchender Salzsäure gefällt, filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt, dann Salzsäurefällung und Ätherrückstand zusammen aus Wasser umkrystallisirt. Zuerst krystallisirt reiner saurer Hemipinsäuremethyläther, dann Gemenge desselben mit Opiansäure, schliesslich Opiansäure und Hemipinsäure. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit K_2CO_3 neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; dieser nahm aber nur eine sehr kleine Menge einer rothen Schmiere auf.

Die Ausbeute ist sehr unsicher und abhängig von der Einhaltung des richtigen Tempos beim Eintragen des Kaliumpermanganats und vom fleissigen Umrühren. In gut geleiteten Operationen erhielt ich aus 12 Grm. Opiansäuremethyläther 4—4½ Grm. krystallisirten (wasserhaltigen) sauren Hemipinsäuremethyläther

¹ Berl. Berl. X. 398.

und daneben 4 Grm. unveränderten Opiansäureäther. Das Übrige erscheint zum grösseren Theile als Opiansäure, theilweise als Hemipinsäure. Nur ein geringer Theil wird ganz verbrannt. Zu bemerken ist noch, dass die Ursache der bei dieser Art des Operirens erhaltenen nicht ungünstigen Ausbeuten nicht lediglich in der dabei eingehaltenen Temperatur zu suchen ist, da ich einmal auch in einem bei circa 50° ausgeführten Versuch leidliche Resultate erhalten habe; das Hauptgewicht ist vielmehr auf die Art des Operirens zu legen.

Der durch Oxydation des Opiansäuremethyläthers erhaltene (α -) saure Hemipinsäuremethyläther (wie ich ihn zur Unterscheidung von seinem gleich zu beschreibenden Isomeren nennen will) bildet, aus Wasser krystallisirt, spröde, mehrere Millimeter lange, flache, schmale, glänzende Nadeln und schmilzt im Krystallwasser bei 96—98°, entwässert bei 121—122°. Er ist in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol und besonders in Essigäther, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in siedendem Petroläther. Aus Benzol wurden messbare Krystalle erhalten, über welche Herr Professor v. Lang Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1.0052 : 1 : 1.1325$

$\xi = 112^{\circ}26'$

$\eta = 100^{\circ}32'$

$\zeta = 90^{\circ}16'$.

Vorherrschend sind die Flächen 100 mit 110 und 101; ferner wurden beobachtet die Flächen $\bar{1}01$, 010, $\bar{1}10$ und noch einige untergeordnetere.

Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und gibt mit FeCl_3 einen hellgelbbraunen Niederschlag, wird dagegen durch Bleizucker, AgNO_3 , BaCl_2 , FeSO_4 oder CuSO_4 nicht verändert. Der Körper ist eine schwache Säure; beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat wurde Gasentwicklung beobachtet. Der Äther wird durch Kalilauge leicht verseift. Die Identität der erhaltenen Säure mit Hemipinsäure wurde durch Schmelzpunkt und Reactionen sichergestellt. Sie gibt nämlich so wie die aus Opiansäure dargestellte Hemipinsäure mit Eisenchlorid

einen hellgelbbraunen Niederschlag, mit Bleizuckerlösung eine weisse Fällung, welche sich im Überschuss des Reagens leicht löst und beim Kochen aus dieser Lösung wieder herausfällt; mit salpetersaurem Silber entsteht in der Kälte kein Niederschlag; kocht man aber, so fällt entweder sofort, oder nach dem Erkalten ein schweres, weisses Krystallpulver aus.

Der (α -)saure Hemipinsäuremethyläther verwittert schon im Exsiccator; zur Verbrennung wurde er bei 100° getrocknet.

- I. 0.2152 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100°
0.0163 Grm. Wasser. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0.1989 Grm.) lieferte 0.4018 Grm. CO₂ und 0.0925 Grm. H₂O.
- II. 0.2832 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100°
0.0213 Grm. Wasser.
- III. 0.2050 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100°
0.0150 Grm. Wasser.
- IV. 0.5495 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100°
0.0535 Grm. Wasser.
0.2287 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0.4566 Grm. CO₂
und 0.1002 Grm. H₂O.

Die Analysen I bis III wurden mit aus heissem Wasser auskrystallisirten Proben, IV mit einer langsam aus einer Benzol-lösung abgedehnten, nicht ganz aschefreien ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet für
	I II III	C ₁₁ H ₁₂ O ₆ +1aq.
Wasserverlust in %	... 7.57 7.52 7.32	6.98

	Gefunden	Berechnet für
	IV	C ₁₁ H ₁₂ O ₆ +1½ aq.
Wasserverlust in % 9.74	10.11

	Gefunden	Berechnet für
	I IV	C ₁₁ H ₁₂ O ₆
C	... 55.09% 54.55%	55.00%
H	... 5.17% 4.87%	5.00%

Zur Vervollständigung des Beweises dafür, dass der vorliegende Körper ein saurer Hemipinsäuremethyläther war, wurde ein Salz dargestellt. Da Anderson¹ bei der Darstellung von

¹ Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 196.

Salzen des von ihm beschriebenen sauren Hemipinsäureäthyläthers auf Schwierigkeiten gestossen war, schien es geboten, die Einwirkung von überschüssigen Alkalien auf die Äthersäure zu vermeiden. Sie wurde daher mit etwas weniger als der theoretischen Menge Na_2CO_3 zusammen unter Erwärmen in Wasser gelöst, die erkaltete Lösung zur Entfernung des kleinen Überschusses an saurem Hemipinsäureäther mit Äther ausgeschüttelt und dann am Wasserbad sehr stark eingedampft.

Da nichts auskrystallisirte, wurde die Lösung über Schwefelsäure gestellt, wobei sie zunächst zu einem Syrup, dann zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknete. Übergiesst man diese mit Alkohol, so wird sie weiss und löst sich. Die alkoholische Lösung wurde wieder in den Exsiccator gebracht. Sie dickte zu einem Syrup ein und erstarrte endlich, indem sich ein weisser krystallinischer Kuchen bildete. Erhitzt man das so erhaltene Natriumsalz des (α -)sauren Hemipinsäuremethyläthers (α -Methylnatriumhemipinat) im Capillarrohr, so zeigt es erst über 200° Anzeichen von Zersetzung, indem es sich dunkel färbt. Die wässrige Lösung gibt Niederschläge mit Eisenchlorid und Bleizucker, in concentrirter Lösung auch mit Silbernitrat. Der Bleiniederschlag ist im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslich.

Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhaltene Methylnatriumhemipinat enthält noch Wasser, welches erst bei 100° vollständig entweicht.

0.3901 Grm. des im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes verloren bei 100° noch 0.0177 Grm. Wasser. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0.3724 Grm.) lieferte 0.1061 Grm. Na_2SO_4

	Gefunden	Berechnet ¹ für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NaO}_6$		
		+ $\frac{1}{3}$ aq.	+ $\frac{2}{3}$ aq.	+ aq.
Wasserverlust in $\frac{\%}{100}$ des exsiccatorgetrockneten Salzes	4.54	3.32	4.38	6.43

¹ Auf die Wasserbestimmung kann kein Werth gelegt werden, da sich nicht feststellen liess, in welchem Moment das mechanisch beigemengte Lösungsmittel vollständig verdunstet war und das Krystallwasser zu entweichen begann.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NaO_6$
Na in % des wasserfreien Salzes	9·24	8·78

Anderson¹ hatte durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol einen sauren Hemipinsäureäthyläther erhalten. Es war nun von hohem Interesse, die analoge Reaction mit Methylalkohol zu studiren. Entstand dabei ein mit dem (α)-sauren Hemipinsäuremethyläther isomerer Äther, so war dies für die Constitution der Hemipinsäure entscheidend; entstand dagegen derselbe Äther, so konnte zwar auf die Constitution der Hemipinsäure nichts geschlossen werden, wohl aber war der sehr weitläufige und unsichere Weg der Darstellung dieses Äthers aus Opiansäure, respective deren Äther, umgangen.

In die Lösung von 5 Grm. Hemipinsäure in absolutem Methylalkohol wurde unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich roth zu färben begann, dann ein grosser Theil des Alkohols abdestillirt, und, da nichts auskrystallisirte, bis zum Eintritt einer Trübung mit Wasser verdünnt. Es fiel ein braunes Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde eingedampft und krystallisiren gelassen. Es schied sich ein Öl ab, welches später erstarrte, daneben auch warzenförmig gruppirte Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Äther liess sich die Substanz leicht reinigen.

Sie schmilzt bei 137—138°, ist leicht löslich in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und heissem Xylol (krystallisirt daraus beim Erkalten), schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Beim Verdunsten der in einer Eprouvette befindlichen Lösungen der Substanz in Eisessig oder Essigäther ziehen sich an den Glaswänden moosartige Gebilde hinauf, aus den Lösungen in Äthylalkohol und Benzol eisblumenartig verzweigte, krumme Nadeln. Aus Alkohol erhält man daneben sternförmig gruppirte Prismen, aus Benzol Platten. Aus Chloroform wurden grössere Krystalle erhalten. Herr Prof. v. Lang schreibt darüber:

¹ Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 0.6248 : 1 : 0.7581$.

Da sämtliche Flächen (100, 010, 110, 011) abgerundet waren, konnte das Krystallsystem nur näherungsweise ermittelt werden, doch scheint auch das optische Verhalten für das rhombische System zu sprechen.

Die wässrige Lösung des Körpers reagirt schwach sauer und gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Bleizucker einen Niederschlag.

Die Substanz krystallisirt wasserfrei.

0.2563 Grm. Substanz gaben 0.5177 Grm. CO_2 und 0.1161 Grm. H_2O .

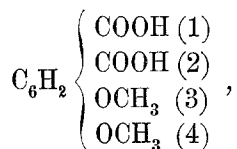
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$
C	55.09%	55.00%
H	5.03%	5.00%

Es liegt also ein saurer Hemipinsäuremethyläther vor, welcher sich durch Krystallform, Schmelzpunkt, Leichtlöslichkeit in Wasser, den Mangel eines Niederschlages mit Eisenchlorid und des Krystallwassers scharf von dem aus Opiansäureäther erhaltenen unterscheidet und daher mit diesem isomer ist. Er mag (β -)saurer Hemipinsäuremethyläther heissen.

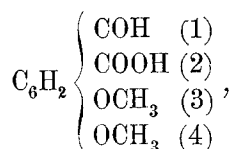
Bemerkenswerth ist, dass der von Anderson¹ durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die äthylalkoholische Lösung der Hemipinsäure erhaltene saure Äthyläther nach seinen Eigenschaften nicht dem auf analoge Weise entstandenen Methyläther, sondern dem aus Opiansäureäther erhaltenen entspricht. Beide sind schwer löslich in Wasser, geben mit Eisenchlorid einen Niederschlag und enthalten Krystallwasser, so dass in ihnen wohl die gleiche Stellung der Alkoholradicale angenommen werden darf. Es scheint also die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die methyl- und äthylalkoholische Lösung von Hemipinsäure nicht analog zu verlaufen.

¹ Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

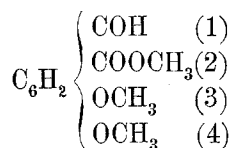
Aus der Existenz zweier isomerer saurer Hemipinsäuremethyläther folgt nach den eingangs gegebenen Auseinandersetzungen für die Hemipinsäure die Constitutionsformel



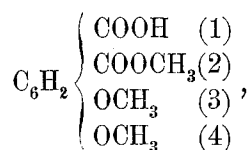
für die Opiansäure



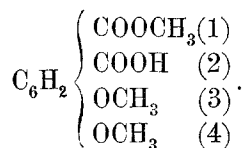
für den durch Oxydation des Opiansäuremethyläthers



erhaltenen (α -)sauren Hemipinsäuremethyläther



endlich für den (β -)sauren Hemipinsäuremethyläther



III. Zersetzung der beiden sauren Hemipinsäuremethyläther beim Erhitzen für sich.

In der Erwartung, aus dem (α -)sauren Hemipinsäuremethyläther durch Abspaltung des freien (in der Protocatechusäure-

stellung befindlichen) Carboxyls den Methyläther der von der sechsten, noch unbekanntes Dioxibenzoësäure abstammenden Dimethyldioxybenzoësäure zu bekommen, wurde entwässertes Äther in einer tubulirten Retorte im Kohlensäurestrom mittelst eines Ölbadens durch zwei Stunden auf 200—220° erhitzt. Bis auf eine geringe kohlige Abscheidung sublimirte alles unter Gasentwicklung vom Boden der Retorte weg in den Hals. Nur ein ganz minimaler Theil verflüchtigte sich bis in die Vorlage. Dieser schmolz bei 78—81° und zeigte einen entfernt an Umbelliferon erinnernden Geruch. An eine Untersuchung war wegen der geringen Menge nicht zu denken. Der Retorteninhalt wurde mit Alkohol herausgeschwemmt, durch Kochen in Lösung gebracht,¹ von der Kohle filtrirt, die Lösung stark abdestillirt und über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der weisse Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht und das Ungelöste durch neuerliches Auskochen mit Benzol und schliesslich Xylol gereinigt. So erhielt man ein weisses Pulver, welches bei 177—178° unter Aufschäumen schmolz und, über den Schmelzpunkt erhitzt, ein aus Nadeln bestehendes, bei 166° schmelzendes Sublimat (Hemipinsäureanhydrid) lieferte. Die wässrige Lösung reagirte sauer und gab mit Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat alle Reactionen der Hemipinsäure.

¹ Beiläufig sei bemerkt, dass mit dem bei den ersten, nicht im gewünschten Sinne verlaufenen Oxydationen des Opiansäuremethyläthers erhaltenen Gemenge von Opiansäure, Hemipinsäure und unverändertem Opiansäureäther, dessen Natur damals noch nicht aufgeklärt war, derselbe Versuch (Erhitzen auf 180—190°) als Vorversuch gemacht wurde. Man erhielt damals unter anderem einen in Alkohol schwer löslichen Körper, der über 200° schmolz und nach der Analyse wahrscheinlich das von Matthiessen und Wright (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 65) beschriebene, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehende Condensationsproduct der Opiansäure $C_{40}H_{38}O_{19}$ ist.

0.1903 Grm. Substanz gaben 0.4095 CO_2 und 0.0854 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{19}$
C.....	58.69%	58.39%
H.....	4.99%	4.62%

Ich beabsichtige, das Condensationsproduct der Opiansäure näher zu untersuchen.

Es lag also wasserfreie Hemipinsäure vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0·2165 Grm. Substanz gaben 0·4190 Grm. CO₂ und 0·0880 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₆
C	52·78%	53·10%
H	4·52%	4·42%

Da die Hemipinsäure nicht unzersetzt sublimirt, ist sie offenbar durch die Einwirkung des in den angewendeten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Xylol) enthaltenen Wassers auf primär gebildetes Hemipinsäureanhydrid entstanden.

Der vom Benzol aufgelöste Theil des Reactionsproductes wurde durch Abdestilliren vom Lösungsmittel befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. So erhielt man spröde, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142°. Sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, sehr leicht in Methylalkohol, Eisessig, Essigäther, leicht in Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Chloroform, heissem Benzol, Xylol, schwer in Schwefelkohlenstoff. Beim Verdunsten der Lösungen erhält man aus Benzol oder Xylol flache Prismen, aus Methylalkohol büschelförmig geordnete Nadeln, aus Äther, Eisessig oder Essigäther anscheinend rechteckige Tafeln. Die aus Essigäther erhaltenen sind messbar. Herr Prof. v. Lang hat Folgendes beobachtet:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1 : 3596 : 1 : 0\cdot5723$,

$ac = 90^\circ 36'$.

Die Krystalle sind plattenförmig durch das Vorherrschen der Fläche 100; beobachtet wurden noch die Flächen 101, $\bar{1}01$, 110. Die zur Symmetrieebene parallelen Flächen spiegeln sehr gut und geben bei wiederholter Messung genau dieselbe geringe Abweichung vom rhombischen System.

Die wässrige Lösung des Körpers reagirt sauer und gibt mit Eisenchlorid-, dagegen nicht mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag. Beim Verseifen durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln erhält man

eine Säure, welche gegen die Lösungen von Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat das Verhalten der Hemipinsäure zeigt, bei 178—179° unter Aufschäumen schmilzt und ein aus langen Nadeln bestehendes Sublimat vom Schmelzpunkt 164—166° gibt, also Hemipinsäure ist. Hiedurch ist die bei 141—142° schmelzende Substanz als ein saurer Hemipinsäureäther charakterisirt. Die Verbrennung ergab, dass es saurer Hemipinsäureäthyläther war.

Die Substanz verliert ihr Krystallwasser grösstentheils schon im Exsiccator.

0·1875 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·0178 Grm. Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2} aq.$
Wasserverlust in %	9·49	9·61.

0·1669 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0·3453 Grm. CO₂ und 0·0837 Grm. H₂O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·42	56·69
H	5·57	5·51.

Ein Kalisalz wurde in Form eines strahligen Krystallkuchens erhalten, konnte aber für die Analyse nicht genügend gereinigt werden.

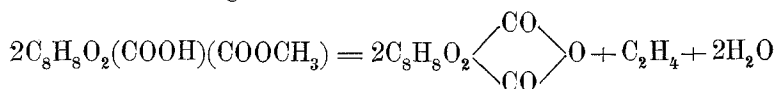
Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften, insbesondere dem Krystallwassergehalt, der Löslichkeit, dem mit Eisenchlorid entstehenden Niederschlag, mit dem von Anderson¹ beschriebenen sauren Äthyläther überein. Nur den Schmelzpunkt habe ich um 9° höher gefunden. Ich stehe aber nicht an, trotzdem die beiden Verbindungen für identisch zu erklären, da der Schmelzpunkt selbst durch Spuren von Verunreinigungen um ein paar Grade herabgedrückt wird, und die Substanz Neigung zeigt, schon vor dem Schmelzpunkt zu erweichen.

Der saure Äther entsteht offenbar nach der von Matthiessen und Wright² zuerst ausgeführten Reaction durch Einwirkung

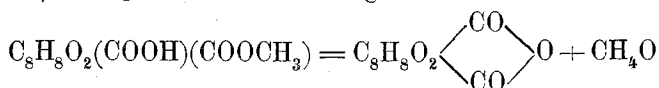
¹ Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

² Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 65.

des zum Auflösen verwendeten Alkohols auf das ursprünglich gebildete Hemipinsäureanhydrid. Beim Erhitzen des (α -)sauren Hemipinsäuremethylethers entsteht also ausschliesslich Hemipinsäureanhydrid. Eine Wiederholung des Versuches in grösserem Massstabe zur Entscheidung der Frage, ob das weggehende Gas nach der Gleichung



Äthylen, oder gemäss der Gleichung



Methylalkoholdampf ist, konnte wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden.

Das auffallende Verhalten des (α -)sauren Hemipinsäuremethylethers liess es wünschenswerth erscheinen, auch den β -Äther der gleichen Reaction zu unterziehen. Auch hiebei entstand ausschliesslich Hemipinsäureanhydrid. Erhitzt man eine Probe in einer Eprouvette über den Schmelzpunkt, bis die Gasentwicklung aufhört, so destillirt ein Theil ab. Beim Abkühlen erstarrt alles zu Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser in Hemipinsäure übergehen. Diese wurde an den charakteristischen, fast centimeterlangen Prismen, dem Schmelzpunkt und den Reactionen (Niederschläge mit Eisenchlorid und Bleizucker; der Bleiniederschlag im Überschuss des Fällungsmittels löslich, fällt beim Kochen wieder heraus; Niederschlag mit Silbernitrat nach dem Kochen) sicher als solche erkannt. Zum Überfluss wurde noch eine Verbrennung gemacht.

0·0772 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1491 Grm. CO_2 und 0·0330 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$
C	52·67%	53·10%
H	4·75%	4·42%

Ein anderes Product war nicht nachweisbar.

Hier mag noch eine Notiz über die Löslichkeitsverhältnisse des Hemipinsäureanhydrids Platz finden. Es ist sehr löslich in heissem Benzol und Xylol und besonders (auch in der Kälte) in Essigäther, in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Beim Erkalten scheiden sich aus den Lösungen in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Benzol und besonders schön aus Xylol Nadeln ab.

IV. Destillation des (α -)sauren Hemipinsäuremethyläthers mit Kalk.

Da die Kohlensäureabspaltung aus dem (α -)sauren Hemipinsäuremethyläther durch Erhitzen für sich nicht gelang, wurde die Destillation mit Kalk versucht, allein auch hiebei der gesuchte Methyläther der dimethylirten sechsten Dioxybenzoësäure nicht erhalten.

Es konnten isolirt werden:

A. Ein abdestillirendes hellgelbes, neutral reagirendes Öl, welches beim Verseifen mit Kalilauge eine in Äther gehende, in Wasser lösliche, in weissen Nadeln krystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 164—165° lieferte. Diese gab mit Eisenchlorid nur eine gelbe Färbung, mit Bleizucker keinen Niederschlag. Beim Verschmelzen mit Kali entsteht aus ihr eine Säure vom Schmelzpunkt 188—190°, welche mit Eisenchlorid die Protocatechusäurereaction gab. Das Öl ist daher wohl unreiner Dimethylprotocatechusäuremethyläther.

B. Eine Spur eines ätherlöslichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles, welches mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Bleizucker einen Niederschlag gibt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Der Geruch erinnert an Guajacol.

C. Eine Säure, welche mit sehr wenig Eisenchlorid eine violette, mit etwas mehr eine blaue Farbe gibt (diese verblasst beim Stehen der verdünnten Lösung und geht in Schmutziggrothbraun über; Na_2CO_3 verwandelt sie in Roth), in Wasser sehr löslich ist, schwer in Äther geht und unter Gasentwicklung bei 153—155° schmilzt, also Methylnorhemipinsäure.

D. Eine leicht in Äther gehende, in Wasser schwer lösliche und daraus in Nadeln vom Schmelzpunkt 236—238° krystalli-

sirende Säure. Die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit Bleizucker und Silbernitrat Niederschläge; der Bleiniederschlag ist im Überschuss des Fällungsmittels löslich, der Silberniederschlag bräunt sich beim Kochen. Also Isovanillinsäure.

E. Eine Säure, die mit Eisenchlorid eine schwache schmutziggrüne Färbung gibt und opak wird. Nach Zusatz von wenig Na_2CO_3 fällt ein schmutzigvioletter Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Na_2CO_3 sich wieder löst, während gleichzeitig die Farbe durch Lila in Weinroth übergeht. Ähnliche Erscheinungen zeigen Gemenge von Hemipinsäure, Methylnorhemipinsäure und Protocatechusäure. Zur Reinigung reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Die Substanzen *B* bis *E* stammen aus dem Retortenrückstande. Dieser wurde nämlich in Salzsäure gelöst, die Lösung erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und die wässrige Lösung des Ätherrückstandes abdestillirt. *B* ging mit den Wasserdämpfen über, *C*, *D* und *E* liessen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser und partielles Ausschütteln mit Äther trennen.

Der Verlauf der Reaction ist in zwei Richtungen besonders beachtenswerth. Einerseits beweist die Entstehung von Dimethylprotocatechusäuremethyläther, dass das Methyl von einem Carboxyl zum andern wandert. In Folge dessen wird gerade das Carboxyl, welches in der zu den Methoxylen benachbarten Stellung sich befindet und durch die partielle Ätherificirung der Hemipinsäure vor der Eliminirung bewahrt werden sollte, abgespalten und es entstehen unter Kohlensäurebildung nur Derivate der Protocatechusäure. Andererseits geht aus der Entstehung der Methylnorhemipinsäure hervor, dass ein im Methoxyl befindliches Methyl ungewöhnlich leicht, sogar vor der Kohlensäure, abgespalten wird, was bei einer Reaction, wie das Erhitzen mit Kalk sehr auffallend ist. Eine geringe Widerstandsfähigkeit des dem Carboxyl benachbarten Methoxyls zeigt sich übrigens in dem ganzen Verhalten der Opiansäure und Hemipinsäure.

V. Zersetzung des (α -)sauren Hemipinsäuremethyläthers mit rauchender Salzsäure.

Die Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf (α -)sauren Hemipinsäuremethyläther wurde in vier unter verschiedenen

Bedingungen angestellten Versuchen studirt. Auch hier zeigte es sich, dass das Carboxyl, welches in der der sechsten Dioxybenzoesäure zukommenden Stellung zu den Hydroxylgruppen sich befindet, durch die Methylierung nicht vor der Abspaltung gesichert werden kann; man erhält kein Derivat der (1, 2, 3) Dioxybenzoesäure.

I. Versuch. 3 Grm. krystallwasserhaltiger, (α -)saurer Hemipinsäuremethyläther wurden mit 21 CC. concentrirter Salzsäure eingeschlossen und $3\frac{1}{4}$ Stunden auf $110-130^\circ$ erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck; der Röhreninhalt war dunkel gefärbt und bestand aus Krystallen und einer Flüssigkeit.

II. Versuch. 2 Grm. krystallisirter Äther wurden mit 8 CC. rauchender Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht. Die Krystalle lösten sich rasch auf und es trat der Geruch von Chlormethyl auf. Die klare, gelbliche Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystallnadeln ab.

III. Versuch. 5 Grm. Äther wurden mit 20 CC. rauchender Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen und etwas mehr als 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck; der aus Krystallen und einer Flüssigkeit bestehende Röhreninhalt war ungefärbt.

IV. Versuch. 6 Grm. Äther wurden mit 20 CC. rauchender Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen und etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck. Beim Verdünnen des farblosen, aus glänzenden Krystallen und einer Flüssigkeit bestehenden Röhreninhaltes mit Wasser trübt sich die Lösung, die Krystalle verwandeln sich in eine flockige, weisse, undurchsichtige Masse und es entwickelt sich viel Gas. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde filtrirt. Eine Wiederholung dieses Versuches in grösserem Massstabe zum Zwecke des Studiums der beim Wasserzusatz eintretenden Reaction war wegen Materialmangels unmöglich.

Bei den Versuchen I, II und III befand sich Kohlensäure unter den entweichenden Gasen. Die Aufarbeitung war in allen vier Fällen die gleiche. Es wurde zuerst mit Wasser verdünnt und filtrirt, dann mit Wasser gewaschen, wobei ein Theil des Filterrückstandes in Lösung ging. Bei den drei ersten Versuchen wurde das ungelöst Gebliebene in Wasser, worin es selbst bei

Siedhitze ziemlich schwer löslich ist, aufgelöst und (beim ersten Versuch) von einer kleinen Menge eines schwarzbraunen Pulvers filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte sofort eine Säure in glänzenden, flachen, drusenförmig angeordneten, krystallwasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 250°. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gab mit Silbernitrat- und Bleizuckerlösung Niederschläge. Der Bleiniederschlag ist im Überschusse des Fällungsmittels löslich, der Silberniederschlag bräunt sich beim Kochen langsam. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz keine Reaction. Sie zeigt also die Eigenschaften der Isovanillinsäure. Für die Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Die heisse Lösung wurde von einer kleinen Menge eines braunen Pulvers filtrirt und schied beim Erkalten schöne Prismen ab, welche allerdings nicht vollkommen farblos waren, aber den Schmelzpunkt 250° zeigten und bei der Analyse befriedigende Resultate gaben. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Ausfällen mit Wasser noch eine zweite reine Fraction vom Schmelzpunkt 251°.

0·2302 Grm. der aus Alkohol auskrystallisirten Substanz gaben 0·4801 Grm. CO₂ und 0·1011 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄
C	56·88 ⁰ / ₀	57·14 ⁰ / ₀
H	4·88 ⁰ / ₀	4·76 ⁰ / ₀

Beim Versuch IV entstand keine Isovanillinsäure; der Filterrückstand ist in Wasser leicht löslich und besteht aus denselben Säuren, welche in der sofort zu besprechenden Ausschüttlung mit Äther enthalten sind.

Die Filtrate wurden wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand durch fractionirte Krystallisation aus Wasser in seine Gemengtheile zerlegt. Man erhielt so in allen Fällen Methylnorhemipinsäure, und zwar im Versuch I neben Protocatechusäure, bei allen anderen Versuchen neben Hemipinsäure. Die Methylnorhemipinsäure ist löslicher als die beiden anderen Säuren.

Die Protocatechusäure wurde unter Anwendung von Thierkohle als weisse, undeutlich krystallinische, bei 187—189° schmelzende Masse erhalten, welche Neigung zeigte, an den Gefässwänden hinaufzukriechen und sich braun zu färben. Sie

wurde an den Farbenreactionen mit Eisenchlorid- und Sodalösung, an dem mit Bleizucker entstehenden Niederschlag, sowie daran erkannt, dass sie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reducirt und 1 Molekül Krystallwasser enthält.

0·1685 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100°
0·0161 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄ +aq.
H ₂ O	9·55%	10·47%

0·1524 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0·3044 Grm. CO₂
und 0·0561 Grm. H₂O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄
C	54·47	54·55
H	4·09	3·90.

Die Hemipinsäure wurde an ihren Eigenschaften, dem Verhalten gegen Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat, sowie an dem beim Sublimiren erhaltenen Anhydrid erkannt. Zur Vervollständigung des Identitätsbeweises diente die Analyse.

0·1338 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100°
0·0187 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₆ +2 ¹ / ₂ aq.
Wasserverlust in % . . .	16·25	16·61.

0·1151 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0·2251 Grm.
CO₂ und 0·0467 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₆
C	53·34%	53·10%
H	4·51%	4·42%

Unveränderter (α-)saurer Hemipinsäuremethyläther liess sich selbst bei Versuch IV nicht isoliren.

Die Methylnorhemipinsäure habe ich zuerst als krystallinische Masse mit dem, den Angaben von Beckett und Wright ¹ ent-

¹ Jahresbericht für 1876, S. 809.

sprechenden Schmelzpunkte $152\text{--}155^\circ$ erhalten. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Sie giebt mit Bleizuckerlösung einen weissen, im Überschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, mit ganz wenig Eisenchlorid eine violette, mit etwas mehr FeCl_3 eine tiefblaue Färbung, welche mit Spuren von Soda durch Violett in Weinroth übergeführt wird, bei Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid aber zu einem schmutzigen Carminroth verblasst. Die mit überschüssigem FeCl_3 versetzte Lösung der Säure giebt mit Soda keine Farbenveränderung, sondern lässt sofort Eisenoxyd herausfallen. Ist die Säure mit Protocatechusäure verunreinigt, so tritt ebenfalls zuerst die violette und blaue Färbung mit Eisenchlorid auf, die dann bei Zusatz von mehr des Reagens durch die grüne Protocatechusäurereaction verdrängt wird. Bei einer Verunreinigung mit erheblichen Mengen Hemipinsäure tritt zuerst ebenfalls die violette und blaue Farbe auf, jedoch meist wenig intensiv und unrein. Dann fällt ein Niederschlag aus und man sieht alles in einer schmutzig-gelbgrünen oder bläulichen Mischfarbe. Lässt man aber einige Zeit stehen, so setzt sich der gelbe Niederschlag einigermassen aus der blauen Flüssigkeit ab.

Bei der kleinen Menge der erhaltenen Methylnorhemipinsäure habe ich es nicht für rätlich gefunden, dieselbe ohne Weiteres zu analysiren, da einerseits eine mit Protocatechusäure oder Hemipinsäure verunreinigte Substanz den richtigen Schmelzpunkt zeigen kann, anderseits ich beobachtet hatte, dass gerade Fractionen, welche ihrer Eisenreaction nach rein zu sein schienen, besonders solche, welche aus ganz concentrirter, heisser, wässriger Lösung beim Erkalten sich abgeschieden hatten, bisweilen einen höheren, über 160° steigenden, aber sehr wenig scharfen Schmelzpunkt zeigten. Es lag nahe, zu vermuthen, dass in solchen Fällen ein Gemenge der von Beckett und Wright beschriebenen krystallwasserhaltigen Säure mit wasserfreier vorliege. Man konnte aber ein solches Gemenge nicht zu entwässern versuchen, da nach den Angaben der genannten Forscher die Säure ihr Krystallwasser bei 100° unter theilweiser Zersetzung verliert. Man erhält aber die Säure leicht wasserfrei, wenn man die krystallwasserhaltige Substanz vom Schmelzpunkt $152\text{--}155^\circ$ in annähernd wasserfreiem Äther auflöst und nach dem theilweisen Abdestilliren erkalten lässt. Es fällt dann ein weisses oder

gelbliches Pulver aus, welches nach mehrmaliger Wiederholung der Operation bei 223—225° unter Gasentwicklung schmilzt, krystallwasserfrei ist und im Übrigen alle Eigenschaften der Methylnorhemipinsäure zeigt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·1696 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·3165 Grm. CO₂ und 0·0600 Grm. H₂O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₈ O ₆
C	50·90	50·94
H	3·93	3·77.

Die Methylnorhemipinsäure geht selbst bei wiederholtem Ausschütteln nur sehr unvollständig in den Äther. Man versetzt daher die mit Äther ausgeschüttelte Reactionsflüssigkeit mit Kaliumcarbonat, bis sie nur mehr schwach sauer reagirt. Nunmehr scheidet sich ein Kalisalz in weissen, feinen Nadeln ab, welche bei 230° schwefelgelb werden und sich zersetzen. Die wässrige Lösung derselben reagirt sauer und gibt mit Bleizucker einen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine blaue, durch Soda in Roth überführbare Farbe. Eine Probe des Salzes wurde in Salzsäure gelöst und ausgeschüttelt, dann der Äther stark abdestillirt und erkalten gelassen. Es schied sich Methylnorhemipinsäure als weisses, bei 223—225° schmelzendes Pulver ab, welches mit Eisenchlorid und Bleizucker die entsprechenden Reactionen gab. Hiernach liegt saures, methylnorhemipinsaures Kali vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0·5051 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0322 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ KO ₆ +aq.
Wasserverlust in %	6·37	6·72.

0·4729 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1688 Grm. K₂SO₄.

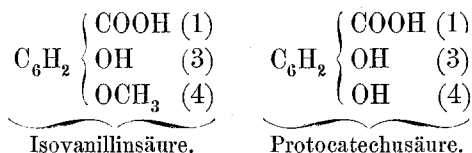
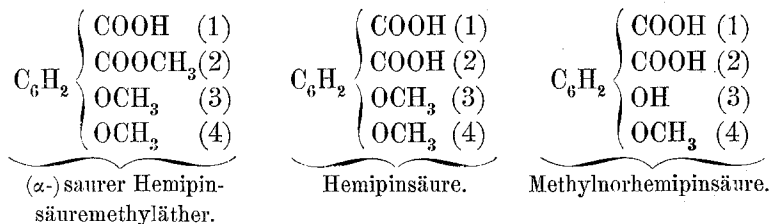
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ KO ₆
K	16·000%	15·600%.

Die vom sauren, methylnorhemipinsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat völlig neutralisirt, zur

Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Man erhielt so sehr dünne, glänzende Blätter in kleiner Menge, welche mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung geben, die bei Zusatz von mehr FeCl_3 (offenbar unter dem Einflusse der freien Säure der Eisenchloridlösung) in Violett und Blau übergeht. Wahrscheinlich liegt das neutrale Kalisalz der Methylnorhemipinsäure vor. Zur Reinigung und Analyse reichte das Erhaltene nicht aus.

Überblickt man die bei der Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf (α -)sauren Hemipinsäuremethyläther entstehenden Producte, so sieht man, dass zuerst der Äther verseift wird und dann die bekannten Einwirkungsproducte des Chlor- oder Jodwasserstoffs auf freie Hemipinsäure entstehen. Methylnorhemipinsäure wurde von Beckett und Wright¹ aus Hemipinsäure mit Jodwasserstoff erhalten und durch Destillation mit Bimssteinpulver in Isovanillinsäure (Methylprotocatechusäure), mittelst der Kalischmelze in Protocatechusäure übergeführt. Isovanillinsäure wurde bereits von Matthiessen und Foster² direct aus Hemipinsäure mit rauchender Salzsäure erhalten und als Methylhypogallussäure beschrieben.

Die Reaction zwischen Salzsäure und saurem Hemipinsäuremethyläther verläuft also in folgenden Phasen:



¹ Jahresb. f. 1876, S. 809.

² Ann. Chem. Pharm. Suppl. II. 378, Suppl. V. 334.

Die benachbarte Stellung des freien Hydroxyls zum Carboxyl in der Methylnorhemipinsäure ist anzunehmen wegen der Reaction mit Eisenchlorid und wegen des von Beckett und Wright gefundenen Zusammenhanges dieser Säure mit der Isovanillinsäure, deren oben aufgeschriebene Formel durch die Untersuchungen von Tiemann und dessen Mitarbeitern über die andere Monomethylprotocatechusäure (Vanillinsäure) wahrscheinlich gemacht ist.

VI. Zersetzung der Hemipinsäure mit Jodwasserstoff.

Ich habe diese, bereits von mehreren Forschern studirte Reaction wiederholt, um, wenn möglich, Derivate der (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure aufzufinden. Ich habe auf 5 Grm. Hemipinsäure 40 CC. concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure (ohne Phosphor) angewendet und genau nach der Vorschrift von Liechti¹ operirt,² aber nur Methylnorhemipinsäure, Protocatechusäure und ein in Wasser schwer lösliches braunes Pulver enthalten, welches vielleicht unreine Isovanillinsäure ist; dieses Ergebniss steht in völligem Einklange mit den Resultaten von Beckett und Wright.³

¹ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 151.

² Das freie Jod wurde, um Oxydationserscheinungen zu vermeiden, nicht mit HgO, sondern mit H₂S entfernt.

³ Jahresber. f. 1876. S. 809.
