

Über Hemipinsäureäthyläther

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1850.)

Vor längerer Zeit habe ich einen sauren Hemipinsäureäthyläther beschrieben,¹ den ich durch Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid erhielt und als identisch mit dem von Anderson² durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Hemipinsäurelösung erhaltenen und angeblich bei $132\cdot2^{\circ}$ schmelzenden Ester erklärte, obwohl mein Präparat bei 141 bis 142° schmolz. Später haben E. Schmidt und K. Schilbach³ den Körper ebenfalls aus Hemipinsäureanhydrid und Alkohol dargestellt und seinen Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure übereinstimmend mit meinen Angaben bei 142° , dagegen nach dem Schmelzen und Wiedererkalten zwischen 129 und 137° , nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei $132\cdot5^{\circ}$, also übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Anderson'schen Körpers gefunden. Sie neigen sich der Ansicht zu, dass der aus Hemipinsäureanhydrid erhaltene Äther mit dem aus Hemipinsäure mit Chlorwasserstoff entstehenden isomer sei und sich beim Schmelzen oder längerem Erhitzen auf 100° in letzteren umlagere. Um die Frage nach der Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Äther zur Erledigung zu bringen, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

¹ Monatshefte für Chemie, III, 369.

² Ann. Chem. Pharm., LXXXVI, 195.

³ Archiv der Pharmacie, [3], XXV, 176.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure.

In die Lösung von krystallisirter Hemipinsäure (aus Narcotin) in der zeh- bis fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols wurde unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen und am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält neben etwas unveränderter Hemipinsäure den von mir beschriebenen sauren Hemipinsäureäthyläther und in geringer Menge den bisher unbekanntenen neutralen Hemipinsäureäthyläther. Die Trennung dieser drei Körper kann durch Umkrystallisiren aus Wasser geschehen. Besser aber ist es, den Rückstand mit sehr verdünnter Kalilauge und Äther aufzunehmen. Der neutrale Ester geht in den Äther, der saure und die Hemipinsäure in die Kalilauge. Beim Ansäuern derselben fällt der saure Äther grösstentheils heraus; der Rest desselben sammt der Hemipinsäure kann nach dem Filtriren durch Ausäthern gewonnen werden. Bewerkstelligt man die Trennung durch Wasser, so bleibt der neutrale Äther grösstentheils ungelöst; aus der ätherischen Lösung wird er durch Abdampfen gewonnen.

Die Reinigung des neutralen Hemipinsäureäthylesters lässt sich durch Auflösen in Alkohol und Fällung mit Wasser bewirken. Hierbei tritt gewöhnlich zuerst eine milchige Trübung ein, die sich rasch in feine Nadeln verwandelt. Diese erweichen bei 70° und schmelzen bei 72° C. Einmal geschmolzen bleibt der Körper im Capillarrohr auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig. Er siedet oberhalb 300° ohne erhebliche Zersetzung. In heissem Wasser ist er etwas löslich; die Lösung reagirt neutral. Beim Erkalten tritt sofort eine milchige Trübung ein, die dann in eine Ausscheidung feiner Nadeln übergeht. In Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol ist er leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man ihn in messbaren Krystallen. Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, sie zu untersuchen und theilt darüber Folgendes mit:

„Die Krystalle sind asymmetrisch mit einer gewissen Annäherung an das monosymmetrische System. Die Elemente sind:

$$a : b : c = 1 \cdot 4170 : 1 : 1 \cdot 4009$$

$$\alpha = 89^\circ 10' 11''$$

$$\beta = 101^\circ 53' 54''$$

$$\gamma = 93^\circ 26' 10''$$

Auftretende Formen sind:

$$a = 100 \quad d = \bar{1}01 \quad p = \bar{2}21$$

$$c = 001 \quad e = 021 \quad r = \bar{2}2\bar{1}$$

$$f = 02\bar{1}$$

Einige Winkel sind:

$$\begin{array}{cccc} c\bar{a} & cf & \bar{a}f & p\bar{a} \\ 101^\circ 53' 54'' & 110^\circ 44' 5'' & 89^\circ 11' 26'' & 60^\circ 50' 43'' \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} ep & fp \\ 80^\circ 23' 14'' & 46^\circ 55' 42''.4 \end{array}$$

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2059 g Substanz lieferten 0·1201 g Wasser und 0·4465 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C 59·14 ⁰ / ₁₀₀	59·56 ⁰ / ₁₀₀
H 6·50	6·40

Durch concentrirte wässrige Natronlauge wird der Ester schwer, durch alkoholische leicht in Hemipinsäure übergeführt. Durch vorsichtige Verseifung kann er, wie später berichtet werden wird, in den sauren Äther verwandelt werden.

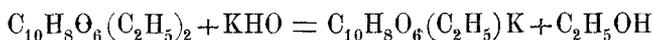
Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Hemipinsäure wurde $1\frac{1}{4}$ Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt, dann das entstandene Anhydrid mit überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde stark abdestillirt. Nach dem Erkalten krystallisirte saurer Hemipinsäureäthyläther heraus. Eine zweite Fraction wurde aus der Mutterlauge durch Fällung mit Wasser gewonnen; weitere Fractionen krystallisirten beim

Eindampfen des Filtrates heraus. Alle schmolzen über 140° , ausgenommen die sehr geringe letzte Fraction, welche sich zuerst als Öl ausschied und erst später in Nadeln erstarrte; diese schmolz bei $131-134^{\circ}$. Es entstand also so gut wie ausschliesslich der saure Äther.

Überführung des neutralen Hemipinsäureäthyläthers in den sauren Äther.

1.3 g neutraler Äther wurden mit 100 cm^3 alkoholischer Kalilauge, welche 0.298 g KHO enthielt (nach der Gleichung



sind 0.223 g erforderlich), $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, über Nacht stehen gelassen und die nur noch ganz schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wobei Spuren von neutralem Äther ungelöst blieben, und nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt. Dabei fielen 1.15 g saurer Hemipinsäureäthyläther heraus. Aus der Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge eines Gemisches desselben Äthers mit Hemipinsäure gewonnen werden.

Verhalten des sauren Hemipinsäureäthyläthers.

Die nach den vorstehenden Methoden erhaltenen sauren Äther erwiesen sich als identisch. Zur Reinigung dienten das Umkrystallisiren aus Wasser, das Ausfällen aus der Lösung in verdünnter Kalilauge durch Salzsäure und besonders das Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Aus Wasser erhält man ihn bisweilen in bis 3 cm langen, flachen, glänzenden Nadeln. Aus Alkohol, worin er sich unter erheblicher Abkühlung löst, fällt er bei Zusatz von viel Wasser in feinen weichen Nadeln; setzt man aber nur so viel Wasser zu, dass die Krystallisation eben beginnt, so erhält man ihn in Blättchen oder Schüppchen, die sich unter dem Mikroskop als flache Prismen erweisen, oder in flachen spröden Nadeln, aus warmer alkoholischer Lösung

auch in wohlausgebildeten Krystallen. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet ihn Salzsäure entweder sofort in feinen Nadeln aus, oder es entsteht zuerst eine milchige Trübung, die sich unter Bildung flacher Nadeln klärt.

Bei der Reinigung ist zu beachten, dass der Körper sehr leicht zum kleinen Theile verseift wird. Lässt man die Lösung des reinen Äthers in verdünnter Kalilauge einige Zeit stehen, oder kocht man ihn bloss mit Wasser zwei Stunden in einem Glasgefäss, so lässt sich aus den letzten Mutterlaugen etwas Hemipinsäure isoliren. Daraus erklärt es sich, dass bei der Reinigung der Schmelzpunkt bisweilen sinkt, statt zu steigen. Auch der von mir früher beschriebene ¹ Äther war in Folge dieses Umstandes nicht ganz rein.

Der reine saure Äther von allen drei Darstellungsmethoden gibt in wässriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid keine Fällung oder Gelbfärbung; der bei unreinen Proben auftretende Niederschlag rührt jedenfalls von Spuren von Hemipinsäure her. Er schmilzt bei 148° C. Beim Erkalten im Capillarröhrchen bleibt er noch bei erheblich unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen flüssig; wenn er dann wieder erstarrt ist, zeigt er tieferliegende, bis 125° herabgehende, übrigens unscharfe Schmelzpunkte. Beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen geht er, wie die beiden sauren Methyläther der Hemipinsäure, in Hemipinsäureanhydrid über. Die Beobachtung von Schmidt und Schilbach, dass er nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132·5° schmelze, habe ich nicht bestätigen können. Selbst nach dreissigstündigem Verweilen im Wassertrockenschranke blieb der Schmelzpunkt der reinen Substanz, gleichgiltig ob sie aus Anhydrid oder mit Chlorwasserstoff dargestellt war, unverändert. Ob bei der Schmelztemperatur eine Umlagerung in einen chemisch oder physikalisch isomeren Körper eintritt, oder ob die Änderung des Schmelzpunktes auf einer spurenweisen Bildung von Hemipinsäureanhydrid beruht, beabsichtige ich noch zu untersuchen.

Die Zusammensetzung des reinen Äthers habe ich neuerdings durch eine Verbrennung geprüft.

¹ L. c.

0·2381 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1190 g Wasser und 0·4930 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·47 ⁰ / ₁₀₀	56·69 ⁰ / ₁₀₀
H	5·57	5·52

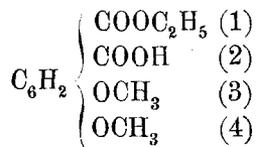
Die Substanz kann nicht nur mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisiren, wie früher von Anderson, mir und Schmidt und Schilbach angegeben worden ist, sondern auch mit 1 Moleküle und wasserfrei. Von welchen Umständen der Wassergehalt beeinflusst wird, habe ich nicht ermitteln können. Sowohl beim Umkrystallisiren aus Wasser, Weingeist oder Äther, als auch bei der Fällung aus alkoholischer oder alkalischer Lösung habe ich den Körper bald wasserfrei, bald mit 1 Molekül Wasser erhalten. Ebenso wenig hat sich ein Zusammenhang mit dem Aussehen der Krystallisationen ergeben. Von 41 Wasserbestimmungen, die ich ausgeführt habe, haben

10 Bestimmungen	0 — 0·5 ⁰ / ₁₀₀ Wasser
2	0·5—1·0
3	1·0—6·0
1	6·0—6·4
11	6·4—6·9
12	6·9—7·4
1	7·90
und 1	8·67

ergeben. Für $C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$ berechnen sich 6·62⁰/₁₀₀, für $C_{12}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ 9·61⁰/₁₀₀. Dass die Proben mit 1 Molekül Wasser etwa Gemische von krystallwasserfreier Substanz und solcher mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen sind, ist wegen der grossen Zahl der hierauf stimmenden Analysen unwahrscheinlich. Die beiden wasserreichsten Proben waren aus kalter alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt.

Durch die vorstehenden Beobachtungen sind die Unterschiede bezüglich der Eisenreaction und des Krystallwassergehaltes, welche zwischen der β -Hemipinmethylestersäure und

dem in analoger Weise dargestellten sauren Äthylester zu bestehen schienen,¹ beseitigt. Dem letzteren kommt daher wahrscheinlich die Formel:



zu.

¹ Monatshefte für Chemie, III, 366.