

Zur Kenntniss der Opiansäure

von

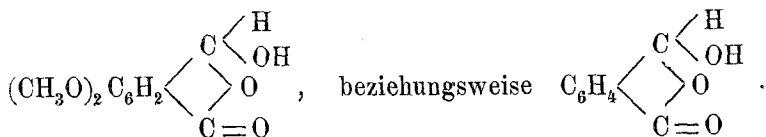
Prof. Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

In einer vor Kurzem in Gemeinschaft mit L. Egger ausgeführten Untersuchung¹ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure- und Phtalaldehydsäureester in absolut alkoholischer Lösung Verbindungen entstehen, die nicht, wie man hätte erwarten können, Derivate des Benzoin sind, sondern im ersten Falle Tetramethoxydiphtalyl, im zweiten das längst bekannte Diphtalyl.

Es wurde aus diesem Verhalten der Schluss gezogen, dass die beiden Ester bei dieser Reaction nicht als Aldehydsäureester reagiren, sondern in der tautomeren Form



Ich habe nun noch einige Beobachtungen gemacht, welche sich der eben erwähnten, sowie den schon früher von Liebermann mitgetheilten an die Seite stellen lassen.

Es wurde nämlich Opiansäure auf ihre Condensationsfähigkeit mit Aceton und Acetophenon untersucht und hiebei jene

¹ Monatshefte für Chemie, XII, S. 49.

Methode benützt, welche J. G. Schmidt¹ und dann Claisen² zur Condensation von Aldehyden mit Ketonen anwandten, nämlich die Einwirkung stark verdünnter Alkalien auf das Gemisch der reagirenden Substanzen.

Opiansäure und Aceton.

10 g Opiansäure, 6 g Aceton wurden in 750 g Wasser gelöst und 30 cm³ einer 10%igen Lösung von Natronhydrat zugefügt; die Lösung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein gelbbraunes Öl aus, das nach einiger Zeit unter Wasser erhärtet; nachträglich scheiden sich an den Gefässwänden noch dünne krystallinische Krusten aus. Die Ausscheidungen wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt; es konnten zwei Substanzen isolirt werden, die eine, in nur geringer Menge gebildete, schmilzt bei 151°, sie ist in Alkohol schwerer löslich als die zweite, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt.

Die bei 151° schmelzende Substanz wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner, glänzender, sich am Filter verfilzender, weisser Nadeln erhalten.

Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

0.1940 g Substanz gaben 0.4476 g Kohlensäure und 0.0856 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₂₂ O ₉
C	62.92	62.44
H	4.90	4.98.

Der Körper löst sich selbst in concentrirter kalter Kalilauge erst nach längerem Stehen auf, schnell in kochender; er löst sich in kaltem Natriumcarbonat nicht, wohl aber in kochendem; diese Lösungen haben eine intensiv gelbe Farbe.

¹ Berichte der d. chem. Gesellsch., XIII, S. 2342 und XIV, S. 1459.

² Berichte der d. chem. Gesellsch., XIV, 2469 und Liebig's Annalen, 223, S. 139.

Brom in ätherischer Lösung wirkt auf ihn nicht ein.

Die zweite, bei 117° schmelzende Substanz, welche die Hauptmasse des in sehr guter Ausbeute erhaltenen Reactionsproductes ausmacht, wird aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen weissen nadelförmigen Kryställchen erhalten, die manchmal in kugelförmigen Aggregaten anschiessen.

Bei der Analyse gaben $0\cdot2043$ g Substanz $0\cdot4655$ g Kohlensäure und $0\cdot1020$ g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$
C	62·14	62 40
H	5·55	5·60.

Gegen Kalilauge, Natriumcarbonat und Brom verhält sich die Substanz, wie die zuerst beschriebene.

Opiansäure und Acetophenon.

10 g Opiansäure wurden mit 8 g Acetophenon in 750 g Wasser gebracht und 30 cm^3 10%iger Natronhydratlösung zugefügt; nach 24stündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert. Das sich ausscheidende Harz erstarrt nach längerem Stehen unter Wasser. Es wurde die wässrige Lösung abgossen und die feste Substanz, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Man erhält die neue Verbindung in schönen glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei $127\text{--}128^\circ$ liegt. Die Ausbeute ist eine gute. Aus der wässrigen Lösung konnte noch etwas unveränderte Opiansäure zurückgewonnen werden.

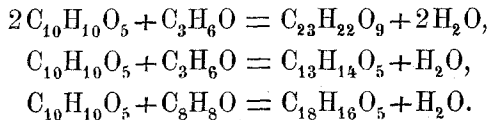
$0\cdot2119$ g Substanz gaben $0\cdot5388$ g Kohlensäure und $0\cdot0991$ g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$
C	69·34	69·23
H	5·19	5·13.

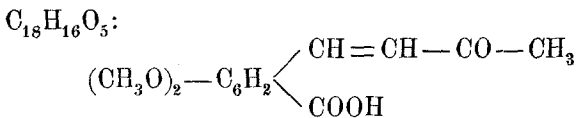
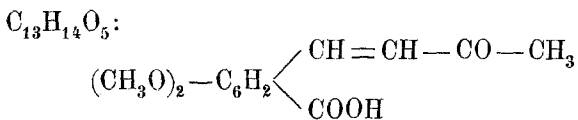
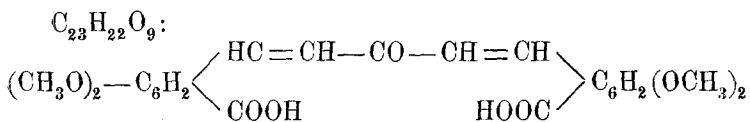
Auch diese Substanz ist unlöslich in kalter Alkali- oder Alkalicarbonatlösung und löst sich darin beim Kochen auf, wobei der Geruch nach Acetophenon auftritt.

Die beschriebenen Verbindungen entstehen demnach nach folgenden Gleichungen:



Wenn Benzaldehyd unter gleichen Versuchsbedingungen auf Aceton und Acetophenon einwirkt, so entstehen Condensationsproducte durch Wechselwirkung der Aldehydgruppen auf ein Methyl des Ketons.

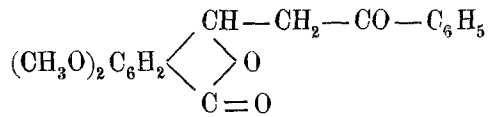
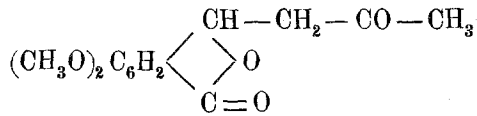
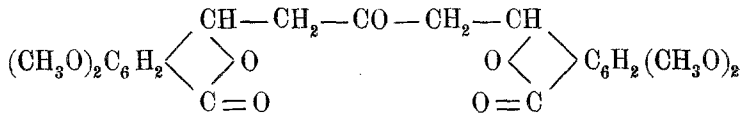
Wollte man annehmen, dass die Reaction auch im vorliegenden Falle in gleicher Weise verläuft, so müsste man den neuen Verbindungen nachstehende Structurformeln zuschreiben:



Substanzen von dieser Structur sind Säuren, die sich in Ätzalkalien und selbst in Carbonaten leicht lösen müssten; es kommen in ihrem Moleküle doppelt gebundene Kohlenstoffatome vor, und sie müssten sich demnach mit Brom additionell verbinden. Beides findet bei den neuen Verbindungen nicht statt, und es ist daher der Schluss nothwendig, dass kein Carboxyl und keine doppelte Bindung vorhanden ist, dass demnach die

Condensation in anderer Weise erfolgt, weil auch in diesen Fällen die Opiansäure nicht als Aldehydsäure reagiert.

Die Untersuchung der beschriebenen Substanzen, denen voraussichtlich nachstehende Strukturformeln entsprechen,



wird fortgesetzt.
