

Über Derivate der Metahemipinsäure

von

Otto Rossin.

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

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

Unter den Producten, welche G. Goldschmiedt¹ durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in neutraler wässeriger Lösung erhielt, entdeckte er eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$, welche, abgesehen von der gleichen procentischen Zusammensetzung, auch in Bezug auf die Reactionen mit Bleizucker, Silbernitrat und Eisenchlorid, sowie den Schmelzpunkt, vollkommen die Eigenschaften aufwies, welche an der von Wöhler² als Oxydationsproduct des Narcotins entdeckten Hemipinsäure sowohl von diesem selbst, als auch späterhin von einer Anzahl anderer Forscher³ beobachtet und beschrieben worden sind. Die Übereinstimmung aller genannten Eigenschaften liess keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die unter den Oxydationsproducten des Papaverins vorgefundene Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit der Hemipinsäure aus Narcotin identisch sei, so dass auch kein Anlass vorlag, Derivate der Säure darzustellen.

In einer späteren Arbeit⁴ gelangte jedoch Goldschmiedt durch Oxydation des Papaverinäthylbromids zum Äthylimid seiner Säure $C_{10}H_{10}O_6$. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung zeigte eine

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 380.

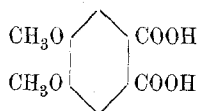
² Ann. Chem. Pharm., Bd. L, S. 17.

³ Die Literatur der Hemipinsäure findet sich in der Abhandlung von Goldschmiedt und Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 763 ff. vollständig zusammengestellt.

⁴ Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 339.

wesentliche Verschiedenheit von demjenigen des Äthylimids der aus Narcotin dargestellten Hemipinsäure und die Identität der beiden Säuren war hiedurch in Frage gestellt. Überdies hatten inzwischen E. Schmidt und Schilbach¹ darauf hingewiesen, dass Hemipinsäure aus Berberin und Narcotin nicht, wie bis dahin angegeben worden war, bei 180—182°, sondern schon bei 160—161° schmelze. Dies veranlasste Goldschmiedt, im Verein mit O. Ostersetzer² die Säuren C₁₀H₁₀O₆ von beiderlei Herkunft ganz speciell einem eingehenden, vergleichenden Studium zu unterziehen; das Ergebniss desselben war die unzweifelhafte Feststellung der Verschiedenheit beider Verbindungen.

Es war im vorhinein klar, dass diese Verschiedenheit bloss in der Stellung der Methoxyle liegen konnte, denn die Leichtigkeit, mit welcher die vom Papaverin stammende Säure C₁₀H₁₀O₆ in ihr Anhydrid und Imid verwandelt werden konnte, ihre Gewinnung aus einem Isochinolinderivate und die Fluoresceinreaction,³ die sie mit Resorcin gab, liessen keinen Zweifel darüber zu, dass sie, gleich der Hemipinsäure aus Narcotin, eine Dimethoxyl-Orthophtalsäure sei. Um die Frage nach dem chemischen Orte der Methoxyle zu entscheiden, wurde die Säure von Goldschmiedt⁴ der Kalischmelze unterzogen. Das Product aus dieser Reaction erwies sich nach allen seinen Eigenschaften, darunter auch der Überführbarkeit beim Erhitzen in Brenzcatechin, als Protocatechusäure. Hiemit war die Structur der aus Papaverin erhaltenen Säure C₁₀H₁₀O₆ endgiltig festgestellt; dieselbe ist, gleich der isomeren Hemipinsäure, ein Derivat des Brenzcatechins und ihre Constitution muss durch das Schema



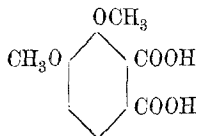
ausgedrückt werden, indem die zweite Formel, welche sonst für eine an zwei benachbarten Stellen methoxylierte Orthophtalsäure überhaupt möglich ist, nämlich

¹ Archiv für Pharmacie, Bd. 225, S. 164 ff.

² Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 762 ff.

³ Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 778.

⁴ L. c. S. 779.



nach den Untersuchungen Wegscheider's¹ der Hemipinsäure aus Narcotin zukommt.

Zur Unterscheidung von der isomeren Säure aus Narcotin wurde der aus Papaverin erhaltenen Säure $C_{10}H_{10}O_6$ von ihrem Entdecker der Name *Metahemipinsäure* beigelegt.²

Die Metahemipinsäure ist seither keinen weiteren Untersuchungen unterzogen worden. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es unternommen, das Studium dieser Verbindung fortzusetzen und theile im Nachstehenden die gewonnenen Ergebnisse mit.

Die in Verwendung gezogene Metahemipinsäure wurde nach der Angabe Goldschmiedt's³ durch Oxydation reinen Papaverins mit Kaliumpermanganat dargestellt.

Saures Silbersalz. Eine wässrige Lösung der freien Säure wurde mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein nahezu farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag aus, welcher, dem Lichte ausgesetzt, keine Dunkelfärbung zeigte.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Die lufttrockene Substanz erlitt, auf 100° C. erhitzt, keine Gewichtsabnahme.

0·2885 g Substanz gaben 0·3822 g Kohlensäure und 0·0683 g Wasser; im Schiffchen hinterblieben 0·0926 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_6Ag$
C.	36·13	36·04
H.	2·63	2·70
Ag.	32·07	32·43.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 367.

² Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 780.

³ Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 374, 375.

Das Salz, welches auf diese Weise gewonnen wird, ist also wasserfreies, saures metahemipinsaures Silber.

Es sei angeführt, dass die Entstehung eines krystallinischen Niederschlages bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung der Metahemipinsäure in der erwähnten Arbeit von Goldschmiedt und Ostersetzer¹ unter den Reactionen der Säure aufgezählt ist; die Zusammensetzung des Salzes ist jedoch von den genannten Forschern nicht untersucht worden.

Das neutrale Silbersalz ist bereits von Goldschmiedt und Ostersetzer durch Fällung einer mittelst Ammoniak abgesättigten wässrigen Säurelösung mit Silbernitrat dargestellt und analysirt worden.² Ich hätte nur hinzuzufügen, dass es in Wasser — sowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen — desgleichen in Alkohol und Essigsäure geradezu unlöslich ist. Bei dem Versuche, es durch Kochen mit Wasser in Lösung zu bringen, wurde es zunehmend dunkel gefärbt und bildete theilweise eine braune Emulsion, welche unverändert durch das Filter durchging. Im Gegensatz zum sauren metahemipinsauren Silber zersetzt sich das neutrale Salz leicht im Licht.

Saurer Äthylester. Metahemipinsäureanhydrid wurde mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol gekocht. Das Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte im reinen Zustande den Schmelzpunkt von 127°. Die Analyse stimmte mit der erwarteten Formel überein.

0·1798 g Substanz gaben 0·3723 g Kohlensäure und 0·0852 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·45	56·69
H	5·27	5·51.

Neutraler Äthylester. Metahemipinsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und trockene, gasförmige Salzsäure bis

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 775.

² L. c., S. 772.

zur Sättigung in die Lösung eingeleitet. Dieselbe wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf der Alkohol abdestillirt. Es hinterblieb ein bräunlicher Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Er wurde behufs Reinigung in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit stark verdünnter wässriger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb die Substanz unverändert syrupös zurück. Der Körper wurde nun der Destillation unter vermindertem Druck (von 160 mm) unterworfen. Er ging unzersetzt über, sammelte sich aber in der Vorlage wieder als höchst zähflüssiger, lichtgelber Syrup. Auch die Anwendung einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther führte nicht zur Bildung von Krystallen: die Substanz erstarrte darin zu einer amorphen, durchsichtigen Masse.

Der Körper ist in Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, dergleichen in Äther. Er verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur, sowohl im Exsiccator über Schwefelsäure, als auch an der freien Luft, in merklicher Weise.

Die Analyse stimmte auf neutralen Ester der Metahemipinsäure.

Die zur Analyse verwendete Substanz war zuvor behufs vollständiger Trocknung in einem Kölbchen bei 150° im Wasserstoffstrom erhitzt worden; im Exsiccator aufbewahrt, zeigte sie, wie erwähnt, eine geringe Gewichtsabnahme durch Verdunstung.

0·1800 g Substanz gaben 0·3954 g Kohlensäure und 0·1024 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C	59·88	59·56
H	6·32	6·40.

Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Metahemipinsäure.

Metahemipinsäure wurde mit starker Salpetersäure kurze Zeit gekocht. Sie löste sich alsbald unter Rothfärbung und Ent-

wicklung von Stickoxyden und Kohlensäure, welche letztere in einem speciellen Versuche nachgewiesen wurde. Die Erhitzung wurde unterbrochen, sobald keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Die Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser stark eingedampft und schied einen wenig gefärbten, krystallisirten Körper ab, welcher, mit Wasser gewaschen und mit stark verdünntem Alkohol erwärmt, unter Hinterlassung eines geringen rothen Rückstandes mit hellgelber Farbe in Lösung ging. Aus der Lösung fielen beim Erkalten citronengelbe, dünne, weiche Nadeln aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist constant bei 131—132° schmolzen. In Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich, sehr leicht in starkem Alkohol.

Der bei der Analyse gefundene Stickstoffgehalt stimmt auf Dinitroveratrol.

0·2439 g Substanz gaben 27·2 cm^3 N bei 17·6° C. und einem Barometerstand von 755 mm.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_6N_2$
N. 12·81	12·28.

Dass unter der Einwirkung der Salpetersäure thatsächlich beide Carboxylgruppen der Metahemipinsäure abgespalten werden, wurde durch den Umstand bestätigt, dass die Nitroverbindung von Alkalien in der Kälte nicht aufgenommen wird. In starker Kalilauge löste sich der Körper erst bei anhaltendem Kochen, wobei er jedoch unter intensiver Braunfärbung augenscheinliche Zersetzung erleidet.

Die alkoholische Lösung der Nitroverbindung röthet ferner blaues Lackmuspapier nicht.

Über Dinitroveratrol findet sich nur eine Angabe in der Literatur, und zwar von Merck,¹ welcher den Körper durch längere Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol erhielt. Er beschreibt ihn als in langen, gelben Nadeln krystalli-

¹ Ann. Chem. Pharm., Bd. 108, S. 60.

sirend und in Wasser schwer, leicht in Weingeist löslich. Da Merck den Schmelzpunkt seines Dinitroveratrols nicht genau bestimmt hat, sondern bloss angibt, dass die Substanz sich über 100° verflüssigt, so lässt sich nicht entscheiden, ob das von mir erhaltene Dinitroveratrol mit seiner Verbindung identisch ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Meta- hemipinsäure.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff, welche von mehreren Forschern auf die Hemipinsäure angewendet worden ist¹ und die Entstehung von Methylnorhemipinsäure, Iovanillinsäure und Protocatechusäure aus derselben ergibt, habe ich an der Metahemipinsäure studirt, von dem Interesse geleitet, ob sich auf diesem Wege die der Metahemipinsäure zu Grunde liegende, bisher unbekannte (COOH:COOH:OH:OH = 1:2:4:5) = Dioxyphthalsäure: die „Normetahemipinsäure“ gewinnen liesse.

Die Hemipinsäure aus Narcotin konnte auf diesem Wege nicht in die entsprechende Dioxyphthalsäure übergeführt werden, da dieselbe, sobald ihr ein Methoxyl entzogen ist, bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff (oder Chlorwasserstoff) zunächst das dem entstandenen Hydroxyl benachbarte Carboxyl abspaltet und so in Iovanillinsäure und hierauf Protocatechusäure übergeht.

Für die Metahemipinsäure war aus dem Vergleich ihrer Constitution mit derjenigen der Säure aus Narcotin grössere Beständigkeit vorauszusetzen. In der Metahemipinsäure befinden sich nämlich beide Carboxyle gleicherweise in der Meta-, respective Parastellung zu den Methoxylgruppen, während in der Narcotinhemipinsäure nur die eine der Carboxylgruppen diese Stellung einnimmt, die andere hingegen in der Meta-, beziehungsweise Orthostellung zu den Methoxylen gelagert ist. Dieses letztere Carboxyl aber ist gerade dasjenige, welches mit der Verseifung des benachbarten Methoxyls zugleich abgespalten wird, während das in der Meta-, respective Parastellung befindliche auch nach

¹ Mathiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, S. 333. — Liechti, Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, S. 151. — Beckett und Wright, Ch. Soc. J. 1876, referirt im Jahresbericht für 1876, S. 387. — Wegscheider, Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 380.

Entfernung beider Methyle intact bleibt. Thatsächlich erwiesen sich beide Carboxylgruppen der Metahemipinsäure gegenüber dem Angriffe von Halogenwasserstoff stabil; durch andauernde Einwirkung von Jodwasserstoff lässt sie sich durchwegs in Normetahemipinsäure verwandeln.

Es sei nebenher bemerkt, dass die Abspaltung der Methylgruppen aus der Metahemipinsäure auch mittelst rauchender Salzsäure unter gewöhnlichem Druck versucht wurde. Dieses Verfahren, nach welchem Wegscheider¹ sauren Hemipinsäuremethylester in Methylnormhemipinsäure und Isovanillinsäure übergeführt hat, gibt bei der Metahemipinsäure ein negatives Resultat. Metahemipinsäure wurde mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Unterbrechung der Operation zeigte sich die Substanz unverändert.

Wird Metahemipinsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor im Glycerinbade erhitzt, so tritt die Reaction unter plötzlichem, lebhaftem Entweichen von Jodmethyl erst ein, sobald der Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure nahezu erreicht ist. Wird das Gemenge bloss einige Minuten im Sieden erhalten, so findet sich im Reactionsproducte nur ein kleiner Theil Normetahemipinsäure vor. Durch längeres Erhitzen wird die Ausbeute an Normetahemipinsäure gesteigert, doch, wenn auch eine Stunde lang erwärmt wird, besteht das Product noch nicht aus reiner Dioxyphtalsäure. Wird aber nach der Isolirung der entstandenen Normetahemipinsäure aus dem Reactionsproduct der Rest desselben von Neuem mit Jodwasserstoff behandelt, so erhält man daraus abermals Normetahemipinsäure und bei derartigem stufenweisen Vorgehen konnte ich stets nahezu die theoretische Ausbeute an dieser Säure erhalten.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ich unter den Fractionen, welche neben der Normetahemipinsäure entstanden und

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 374, 375. — Matthiessen und Foster haben durch Behandlung von Hemipinsäure mit Chlorwasserstoff je nach der Dauer der Einwirkung Isovanillinsäure und Protocatechusäure erhalten. In ihrem Berichte über diese Reaction: Ann., Suppl. II, S. 378, 379, geben sie jedoch nicht an, ob sie die Salzsäure unter gewöhnlichem Druck oder im Rohr einwirken liessen.

durch neuerliche Einwirkung von Jodwasserstoff sich in dieselbe überführen liessen, die als Zwischenproduct der Reaction zu gewärtigende Methylnormetahemipinsäure in Händen hatte. Leider reichte mein Material nicht hin, um neben der Normetahemipinsäure auch jene Säure zu isoliren. Fractionirungsversuche, die ich mit einem, allerdings geringen Theile des intermediären Productes unter Anwendung von Wasser, verdünntem Alkohol, Äther, einem Gemisch von Alkohol und Benzol, sowie Salzsäure als Lösungsmittel unternahm, hatten zu keinem Körper von constantem Schmelzpunkt geführt, und da ich keine genügende Menge Substanz mehr zur Verfügung hatte, musste ich weitere Versuche in dieser Richtung aufgeben.

Aus dem Angeführten ist jedenfalls zu ersehen, dass Protocatechusäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Metahemipinsäure unter gewöhnlichem Druck nicht oder mindestens in ganz unbedeutender Menge entsteht und die Normetahemipinsäure als Endproduct der Reaction anzusprechen ist.

Normetahemipinsäure. Die durch wiederholtes UmkrySTALLISIREN aus Wasser gereinigte Substanz nahm im Exsiccator an Gewicht nicht ab. Sie wurde hierauf im Trockenkasten auf 100° erhitzt, ohne auch hiebei ihr Gewicht zu ändern.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel der Säure + ein Molekül Krystallwasser entsprechen.

0·1981 g Substanz gaben 0·3250 g Kohlensäure und 0·0655 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6, H_2O$
C	44·74	44·44
H	3·67	3·70.

Die Abspaltung des Krystallwassers, welches unter gewöhnlichem Druck bei 100° nicht entweicht, gelang durch Erhitzen der Substanz auf 100° im Vacuum über Chlorealcium. Die Substanz nahm bei dieser Behandlung langsam an Gewicht ab; nach circa 40stündigem Erhitzen war Gewichtconstanz erreicht.

0·2078 g Substanz verloren, im Vacuum auf 100° erhitzt, 0·0175 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6, H_2O$
H_2O	8·42	8·33.

Die Verbrennung der auf diese Weise behandelten Säure lieferte der wasserfreien Säure entsprechende Zahlen:

0·1905 g Substanz gaben 0·3415 g Kohlensäure und 0·0522 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48·88	48·49
H	3·05	3·03.

Die Normetahemipinsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, sowohl in der Kälte als in der Wärme. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung kann sie daraus in charakteristischen, glänzenden, spröden Prismen erhalten werden, welche, laut vorstehenden Analysen, ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, die Messung derselben auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen respectvollen Dank abstatte.

„Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 1 : 08837 : 0\cdot5879$.

Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (111).

Der Habitus der Krystalle ist bedingt durch die mehr oder weniger starke Entwicklung der drei Endflächen.

Spaltbarkeit ausgezeichnet parallel den Flächen (010).“

Schwerer als in Wasser und Alkohol löst sich die Säure in Äther. Ausserordentlich leicht wird sie schon in der Kälte von Aceton aufgenommen, aus welchem Lösungsmittel sie, nach frei-

willigem Verdunsten desselben, in hübschen Nadeln auskrystallisiert. In Ligroin ist sie unlöslich, sehr schwer löslich in Benzol. Aus heiss gesättigter salzsaurer Lösung fällt sie in Krystallen aus, die wesentlich aus scharf begrenzten, grossentheils sechseckigen Plättchen bestehen, worunter sich auch kurze Nadeln befinden. Letzteres Lösungsmittel eignet sich gut zum Umkrystallisiren der Substanz.

Beim Erhitzen in der Capillare zeigt sie folgendes Verhalten:

Gegen 180° wird eine Spur eines gelblichen Sublimates bemerkbar, welches sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und eine röthliche Färbung annimmt. Gleichzeitig beginnt die Substanz zu sintern. Bei 247·5° schmilzt sie scharf zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit.

Dieser Schmelzpunkt ist eigentlich derjenige des Anhydrids, da die Säure, worauf ich später zurückkommen werde, schon bei einer Temperatur von circa 110°, ohne zu schmelzen, allmählig in das Anhydrid überzugehen beginnt.

Das Verhalten der Säure gegen Metallsalzlösungen beobachtete ich an einer wässerigen Lösung derselben, welche ein Procent krystallwasserhaltiger Säure enthielt.

Eisenchlorid in sehr verdünnter Lösung gibt die für alle den Protocatechusäurerest $C_6H_3(C-)(OH)(OH)$ enthaltende Körper charakteristische,¹ smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz verdünnter Sodalösung successive in blau, violett und schliesslich roth umschlägt.

Bleizucker, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, gibt einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst. Durch weiteren tropfenweisen Zusatz des Reagens entsteht eine mehr gelatinöse Fällung, welche durch Umschütteln nicht mehr in Lösung geht. Beim Kochen wird der Niederschlag krystallinisch und setzt sich auf dem Boden der Eprouvette ab.

Silbernitrat verursacht, in neutraler Lösung in der Kälte zugesetzt, keine Veränderung. Beim Erhitzen wird eine geringe, granliche Trübung bemerkbar und nach längerem Stehen zeigt sich an der Wand der Eprouvette ein geringer Anflug von metalli-

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, S. 2381.

schem Silber. Die ammoniakalische Lösung wird hingegen, bereits in der Kälte, sofort reducirt.

Eine neutrale Lösung von Kupfersulfat wird durch Zusatz der Normetahemipinsäure schon in der Kälte grünlich gefärbt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit rothes Kupferoxydul aus. Beim Kochen entsteht sofort der Niederschlag von Kupferoxydul.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt in der Kälte sofort einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich im Überschuss des Reagens nicht löst. Durch anhaltendes Erwärmen verändert sich der Niederschlag, indem er eine schmutzigbräunliche Färbung annimmt.

Quecksilberchlorid und Chlorbaryum geben weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Fällung.

Als ich Normetahemipinsäure im Trockenkasten auf 110° erhitzte, um zu sehen, ob sie bei dieser Temperatur das Krystallwasser abgibt, bemerkte ich, dass der Gewichtsverlust bei dem für ein Molekül H_2O erwarteten Betrag nicht stehen blieb, sondern darüber hinaus langsam zunahm. Ich steigerte die Temperatur des Trockenkastens auf 150° und fand, dass die Säure dabei in kurzer Zeit quantitativ in ihr Anhydrid übergeht.

0.2308 g lufttrockene Substanz verloren, auf 150° erhitzt, 0.0395 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für den Verlust von 1 Molekül Krystallwasser + 1 Molekül Constitutionswasser
17.10	16.66.

Das auf diese Weise gewonnene Anhydrid lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1913 g Substanz gaben 0.3745 g Kohlensäure und 0.0405 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5$
C	53·39	53·33
H	2·35	2·22.

Das Anhydrid sublimirt in zarten, glänzenden, farblosen Nadeln, welche sich zu strahligen Aggregaten vereinigen. Der Beginn von Sublimation war im Trockenkasten schon bei einer Temperatur von 165° zu beobachten. Ich stellte keine grössere Menge des Sublimates dar, weil dabei der Verlust eines Theiles der Substanz nicht zu vermeiden ist und mir leider für meine Untersuchungen im Ganzen nur eine geringe Menge des kostbaren Materials zur Verfügung stand. Ich begnügte mich damit, so viel der Krystalle zu gewinnen, um damit eine Schmelzpunktbestimmung ausführen zu können, welche ergab, dass dieselben aus unverändertem Normetahemipinsäureanhydrid bestehen. Der Schmelzpunkt des Anhydrids ist, wie nach dem Voranstehenden selbstverständlich, mit dem an der Säure beobachteten identisch.

Saurer Äthylester. Zur Darstellung des sauren Äthylesters wurde Normetahemipinsäureanhydrid, welches durch Erhitzen von Normetahemipinsäure im Trockenkasten auf 150° bis zur Gewichtskonstanz erhalten worden war, 3 Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Der in etwas gefärbten Nadeln hinterbliebene, rohe Ester zeigte bei recht schnellem Erhitzen den Schmelzpunkt 179 bis 180° unter gleichzeitigem lebhaftem Aufschäumen. Ich krystallisirte den Ester aus Äther um, in welchem er schwerer löslich ist als in Alkohol. Einmaliges Auflösen und Einengen genügte, um ihn in vollkommen weissen, ganz kleinen, zu warzenförmigen Drusen vereinigten Säulchen zu gewinnen. Der Ester schmolz nun, ziemlich schnell erhitzt, unter gleichzeitigem, lebhaftem Aufschäumen, scharf bei 182° , welcher Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Äther unverändert blieb. Ich hebe den Umstand der ziemlich raschen Erhitzung bei der Schmelzpunktbestimmung hervor, weil der Ester sich je nach der Art der Erhitzens verschieden verhält, wie dies auch sonst bei vielen Sub-

stanzen, welche eine Zersetzung beim Erhitzen erleiden, beobachtet worden ist.

Bei äusserst langsamem Erhitzen beginnt die Substanz schon bei 174° zu sintern und schmilzt bereits bei 175° . Gleichzeitig zeigt sich in der Schmelze eine ruhige Gasentwicklung, welche bei fortgesetztem Erhitzen bis etwa 188° andauert. Wird die Wärmezufuhr nun unterbrochen, so erstarrt die Schmelze krystallinisch; der krystallinische Rückstand beginnt, von Neuem erhitzt, bei 228° zusammenzufließen und ist erst bei 236° vollständig zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Die Analyse erwies die Reinheit des vorliegenden Körpers:

0.2170 g Substanz gaben 0.4204 g Kohlensäure und 0.0850 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C	52.83	53.09
H	4.35	4.42.

Der saure Normetahemipinsäureäthylester löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht beim Erwärmen. In Ligroin ist er sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen nahezu unlöslich. Äusserst leicht, und zwar schon in der Kälte wird er von Aceton aufgenommen. Sehr schwer löst er sich in Benzol.

Die Lösungen des Esters röthen blaues Lackmuspapier. Er gibt die charakteristische grüne Farbenreaction mit Eisenchlorid. Neutrale Silberlösung wird durch eine Auflösung des Esters erst beim Kochen reducirt, ammoniakalische Lösung scheidet schon in der Kälte metallisches Silber aus.

Neutraler Äthylester. Wasserfreie Normetahemipinsäure und der Rest des sauren Esters wurden in absolutem Alkohol gelöst, trockene gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchgeleitet und die Lösung einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterblieb der Ester zunächst als Syrup, welcher sehr bald zu einem Kuchen von äusserst feinen, etwas gefärbten Nadeln erstarrte, die bei $145 - 147^\circ$ schmolzen. Der rohe Ester wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit äusserst verdünnter Kalilauge geschüttelt und hierauf der Äther

freiwillig verdunsten gelassen. Der Ester krystallisirte in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 148·5—149·5, die sich an der Wand des Gefässes unter Bildung blumenkohlartiger Gebilde völlig hinaufgezogen hatten. Das Effloresciren und die allzu grosse Löslichkeit in Äther machen das Umkrystallisiren des Esters aus diesem Mittel unvortheilhaft.

In verdünntem Alkohol ist er ebenfalls sehr leicht löslich und zeigt dessgleichen die Eigenschaft des Efflorescirens.

In Ligroin ist er auch beim Kochen unlöslich. In kaltem Benzol löste er sich und krystallisirte daraus in Nadeln, die indessen hartnäckig gefärbt blieben.

Nachdem ich mich durch einen vorhergehenden Versuch überzeugt hatte, dass der Ester durch Wasser selbst beim Aufkochen nicht verseift wird und die Löslichkeitsverhältnisse sich hier sehr günstig erwiesen, wendete ich schliesslich dieses Mittel zum Umkrystallisiren des Esters an. Beim Lösen in heissem Wasser sammelte sich der Rest der ihm noch anhaftenden Schmiere in Gestalt von Öltröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit und wurde auf diese Weise leicht entfernt. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirte der Ester in ausnehmend schönen, glänzenden, gestreiften Nadeln aus, welche die Länge von mehreren Centimetern erreichten und vollkommen farblos waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 152°; derselbe zeigte sich nach nochmaligem Umkrystallisiren der Substanz unverändert.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2059 g Substanz gaben 0·4300 g Kohlensäure und 0·0992 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·96	56·69
H	5·35	5·51.

Der neutrale Normetahemipinsäureäthylester gibt gleich der freien Säure und dem sauren Ester die typische grüne Farbreaktion mit Eisenchlorid. Neutrale Silbernitratlösung reducirt er erst beim Kochen, ammoniakalische sofort schon in der Kälte.