

Über Ester von abnormer Structur

von

Dr. Rudolph Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1892.)

Man hat bisher angenommen, dass die aus organischen Säuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung entstehenden und durch Alkalien wieder leicht verseifbaren Körper ausnahmslos wahre Ester sind, d. h. Verbindungen, bei deren Bildung der Carboxylwasserstoff der Säure durch Alkyl ersetzt wird. Andere Formeln wurden nur als tautomere Formeln und nur für die Ester jener Säuren aufgestellt, die auch im freien Zustand als desmotrope Körper betrachtet wurden. Beobachtungen über die Esterificirung der Opiansäure, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die Einwirkung von Alkoholen auf Säuren auch zur Bildung stabiler Körper führen kann, denen die normale Esterformel nicht zukommt, obwohl sie sich wie Ester verhalten.

Der erste, welcher Opiansäureester darzustellen versuchte, war Wöhler.¹ Er konnte Opiansäureäthylester nicht durch Sättigung einer alkoholischen Opiansäurelösung mit Chlorwasserstoff, wohl aber mit Schwefeldioxyd erhalten. Der Ester schmolz unter Wasser nahe bei 100°, erstarrte nur langsam, wenn er über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, und wurde durch kochendes Wasser verseift.

Anderson² erhielt Opiansäureäthylester einmal zufällig durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von

¹ Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 5 (1844).

² Ebenda, **86**, 193 (1853).

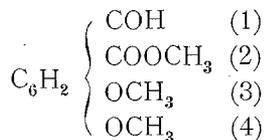
opiansaurem Kali, aus der die Opiansäure gewonnen werden sollte; er schmolz bei $92 \cdot 2^\circ$.

Prinz¹ gibt an, dass das Einwirkungsproduct von Phosphor-pentachlorid auf Opiansäure durch Erwärmen mit absolutem Alkohol in den von Anderson beschriebenen Ester übergeführt werden kann.

Ich² habe Opiansäuremethylester durch Einwirkung von Methyljodid auf opiansaures Silber dargestellt, während mir die Einwirkung von Methyljodid oder Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf opiansaures Kali, sowie von Methylalkohol und Schwefeldioxyd auf Opiansäure keine befriedigenden Resultate ergaben. Der erhaltene Ester schmolz bei $83 - 85^\circ$, krystallisirte monosymmetrisch ($a : b : c = 0 \cdot 7302 : 1 : 2 \cdot 0356$, $ac = 92^\circ 6'$) und war in heissem Wasser unzersetzt löslich.

C. Liebermann und Kleemann³ fanden, dass die Opiansäure durch blosses Kochen mit Alkoholen esterificirt wird. Die erhaltenen Ester wurden schon bei kurzem Aufkochen mit Wasser völlig verseift. Der Methylester schmolz bei 102° , der Äthylester bei 92° , der Propylester bei 103° .

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass die Angaben über Opiansäureäthylester unter einander gut übereinstimmen. Dagegen weichen die Angaben von Liebermann und Kleemann über den Methylester von den meinigen auffällig ab. Liebermann und Kleemann äussern sich über diesen Punkt nicht; es scheint, dass sie den von mir dargestellten Ester für unrein gehalten haben. In der That sind aber die Methylester, welche durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz und von Methylalkohol auf die freie Säure erhalten werden, nicht identisch, sondern isomer. Man kann wohl von vorneherein annehmen, dass dem aus dem Silbersalz entstehenden Ester die Formel eines normalen Opiansäureesters



¹ Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

² Monatshefte für Chemie, **3**, 356 (1882).

³ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **20**, 881 (1887).

zukommt; es liegt kein Grund vor, dem Silbersalz eine andere als die Formel eines normalen Salzes zuzuschreiben und damit ist die Formel des entsprechenden Esters gegeben, da er ja aus dem Silbersalz glatt in sehr guter Ausbeute entsteht und bei derartigen Reactionen Umlagerungen nicht zu befürchten sind. Ich nenne daher den aus dem Silbersalz mit Methyljodid entstehenden Ester Opiansäuremethylester schlechtweg, den durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure entstehenden dagegen Opiansäuremethylpseudo- (ψ -) Ester. Die bekannten Äthyl- und Propylester sind dann wegen ihrer Bildungsweise und der leichten Verseifbarkeit durch Wasser ebenfalls als ψ -Ester zu betrachten.

I. Opiansäuremethylester.

Bezüglich der Darstellung muss ich meinen früheren Angaben hinzufügen, dass sowohl das opiansaure Silber, als auch das Methyljodid und der Methylalkohol vollkommen säurefrei sein müssen, da sonst der Ester infolge der Einwirkung des Alkohols auf freie Opiansäure mit dem ψ -Ester verunreinigt ist. So wurde einmal bei einem mit wenig Silbersalz (aus opiansaurem Kali und Silbernitrat) ausgeführten Darstellungsversuche ein Rohproduct erhalten, welches bei $67-70^{\circ}$ schmolz; nach dem Lösen in Äther krystallisirte ein Gemisch, aus welchem Nadeln vom Schmelzpunkte $101-104^{\circ}$ und Platten vom Schmelzpunkte $77-80^{\circ}$ ausgelesen werden konnten.

Der Opiansäuremethylester lässt sich auch recht gut durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Opiansäurechlorid erhalten. Näheres darüber werde ich demnächst mittheilen.

Zur Reinigung des Esters eignet sich besonders auch das Ausfällen der Lösung in Benzol mit Petroläther, worin er sehr schwer löslich ist. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erwies er sich immer als homogen. Besonders leicht löslich ist er in Chloroform, Essigäther und Aceton; er bildet gerne übersättigte Lösungen. Den Schmelzpunkt habe ich an den reinsten Proben bei $82-84^{\circ}$ beobachtet. Ganz scharf (innerhalb eines Grades) war er nie; doch trat das Erweichen bei niedrigerer Temperatur nicht ein.

Unter einem Druck von 51—52 *mm* siedet er unzersetzt bei 232—234° (uncorr.). Das Destillat ist rein weiss und erstarrt ziemlich langsam unter Bildung grosser Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die Zusammensetzung des Esters wurde neuerlich durch die Analyse bestätigt.

0·2075 *g* Substanz gaben 0·4444 *g* CO₂ und 0·1038 *g* H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₁ 132·03	58·92%	58·42%
H ₁₂ 12·04	5·37	5·57
O ₅ 80·00		
	224·07	

0·3008 *g* Substanz wurden mit 15·90 *cm*³ Kalilauge, von der 1 *cm*³ 5·1547 *mg* KHO enthielt, und Alkohol eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht. Zum Zurücktitriren (unter Anwendung von Phenolphthaleïn) waren 1·10 *cm*³ einer Schwefelsäure nöthig, von der 1 *cm*³ zur Neutralisation 1·0709 *cm*³ obiger Kalilauge erforderte. Zur Verseifung waren also 0·07608 *g* KHO oder 25·29% des Substanzgewichtes nothwendig, während die Rechnung 25·05% ergibt.

Das Molekulargewicht wurde ebenfalls der Formel C₁₁H₁₂O₅ entsprechend gefunden.

0·3655 *g* Substanz in 16·882 *g* Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·755°. Unter Anwendung der aus der van t'Hoff'schen Formel berechneten Constante 77 ergibt sich das Molekulargewicht zu 221 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. Von Wasser wird der Opiansäuremethylester nur in sehr geringem Masse verseift; dagegen ist er mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird er leicht verseift. Diese Verhältnisse werden durch folgende Versuche erläutert.

0·4990 *g* Ester wurden in einer Platinschale mit 10 *cm*³ Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in 29 Minuten zur Trockene verdampft.

Der Gewichtsverlust betrug $0\cdot0065g$ oder $1\cdot3\%$, während für völlige Verseifung des Esters sich ein Gewichtsverlust von $6\cdot25\%$ berechnet. Ich bemerke, dass der Opiansäuremethyl- ψ -Ester unter genau gleichen Umständen bereits völlig verseift wird, wie ein im Folgenden mitzutheilender Versuch beweist. Der beobachtete Gewichtsverlust ist überdies, wie sich gleich zeigen wird, wesentlich durch Verflüchtigung bedingt. Ein zweites Eindampfen mit $20cm^3$ Wasser erhöhte den Gewichtsverlust auf $0\cdot0146g$ oder $2\cdot9\%$, zweitägiges Stehen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf $0\cdot0778g$ oder $15\cdot6\%$. Dabei bestand aber der Rückstand noch immer wesentlich aus dem Ester; denn er war ölig und wurde erst durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in krystallisirt zurückbleibende Opiansäure verwandelt, wobei das letzte Gewicht sich um $9\cdot1\%$ seines Werthes verminderte.

Ganz analog verlief ein zweiter in einer Glasschale ausgeführter Versuch. $0\cdot4977g$ Ester wurden zweimal mit je 10 , dann dreimal mit je $20cm^3$ Wasser eingedampft. Der Gewichtsverlust betrug $0\cdot0276g$ oder $5\cdot5\%$. Der Rückstand bestand wesentlich aus unverändertem Ester vom Schmelzpunkt $79—82^\circ$.

Aus vorstehenden Versuchen ist die Verseifbarkeit des Esters durch reines Wasser überhaupt nicht ersichtlich. Die sehr erhebliche Verseifung, die ich bei der Oxydation in wässriger Lösung beobachtet habe,¹ ist kein Beweis dafür, da die Bildung von Kaliumcarbonat aus dem Kaliumpermanganat dabei eine Rolle spielt. Thatsächlich ist auch bei diesen Versuchen die Opiansäure in der Flüssigkeit nicht frei, sondern als Kalisalz vorhanden; denn sie krystallisirt auch beim Eindampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volum nicht aus, sondern muss mit Salzsäure ausgefällt werden. Dass aber reines Wasser doch spurenweise verseift, scheint aus folgendem Versuche hervorzugehen.

$0\cdot5g$ Opiansäuremethylester wurden in einem vorher mit Wasser ausgekochten Kolben mit $100cm^3$ Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt unveränderter Ester aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhielt ich noch

¹ Monatshefte für Chemie, **3**, 360 (1882).

zwei Krystallisationen von Opiansäureester; im ganzen wurden so 0·4 g zurückgewonnen. Die Mutterlauge wurde zur Trockene verdampft. Der aschehältige Rückstand gab beim Behandeln mit kaltem Wasser eine auf Lackmuspapier stark sauer reagirende Lösung, die beim Versetzen mit zwei Tropfen Salzsäure einen starken Niederschlag von Opiansäure gab; es war daher sowohl freie Opiansäure vorhanden (denn sonst wäre die saure Reaction unerklärlich), als auch opiansaure Salze, die offenbar der Löslichkeit des Glases in Wasser ihre Entstehung verdankten. Das vom Wasser Ungelöste gab an Benzol noch etwas Opiansäureester ab, löste sich darin aber nicht vollständig, da mit Wasser nicht erschöpfend ausgezogen worden war.

Die Beständigkeit des Esters gegen Wasser gestattet, ihn aus Gemengen mit dem ψ -Ester zu isoliren. Man löst das Estergemisch in wenig warmem Methylalkohol, giesst unter Umrühren in viel siedendes Wasser und kocht, bis der Alkoholgeruch nahezu verschwunden ist. Der Ester krystallisirt dann aus, während der ψ -Ester verseift ist.

Dass der Ester dagegen durch sehr verdünnte Salzsäure leicht verseift wird, ergibt sich aus folgendem Versuch. 0·3385 g Substanz wurden mit 10 cm³ Salzsäure, die $\frac{1}{4}\%$ HCl enthielt, am Wasserbade eingedampft. Da der Rückstand ölig war, wurde neuerdings mit 20 cm³ derselben verdünnten Salzsäure übergossen und 6 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers am Wasserbade erwärmt. Der Abdampfrückstand war jetzt reine Opiansäure vom Schmelzpunkte 144—145°; die Säure gab keine Eisenreaction. Nichtsdestoweniger war der gefundene Gewichtsverlust (0·0308 g oder 9·10%) wegen der Flüchtigkeit des Esters viel zu gross.

II. Opiansäuremethyl- ψ -Ester.

Dieser Ester entsteht nach dem Darstellungsverfahren von Liebermann und Kleemann in nahezu der berechneten Ausbeute. Ich habe beispielsweise 25 g Opiansäure mit 500 cm³ Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann heiss von Spuren von Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirten schon 10·7 g Ester in Nadeln oder flachen länglichen Blättchen aus. Durch Abdestilliren wurden

weitere Fractionen im Gewichte von 11·75, 2·52 und 0·75 g erhalten; das gibt zusammen 25·72 g Ausbeute, während sich 26·7 berechnen. Die Differenz rührt wohl nur von den Verlusten durch die Filter her. Die drei ersten Fractionen waren so gut wie rein. Nach dem Behandeln mit kaltem verdünntem Ammoniak hatte ihr Gewicht zusammen um $\frac{1}{3}$ g abgenommen, was jedenfalls wieder grösstentheils durch die unvermeidlichen Verluste zu erklären ist. Die letzte (0·75 g wiegende) Fraction liess beim Behandeln mit Ammoniak 0·47 g Ester vom Schmelzpunkte 97—102° ungelöst, während aus der rothgefärbten ammoniakalischen Lösung 0·1 g Opiansäure isolirt werden konnte.

Auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Methylalkohol auf Opiansäure entsteht der ψ -Ester, aber viel weniger glatt. 5 g Opiansäure wurden mit 100 g Methylalkohol übergossen, dann mit Schwefeldioxyd gesättigt, wobei beträchtliche Erwärmung eintrat, endlich eine halbe Stunde unter weiterem Einleiten gekocht; hierauf wurde einige Zeit stehen gelassen und schliesslich am Wasserbade zur Trockene verdunstet. Der Rückstand schmolz bei 70—90°. Durch wiederholtes Behandeln mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak und mit kaltem Benzol wurde mehr als 1 g unveränderte Opiansäure entfernt. Die Lösung in Benzol gab beim Fällen mit Petroläther Fractionen vom Schmelzpunkte 90—94, 100—101 und 67—81°. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol konnte aus den niedrigschmelzenden Fractionen noch reiner ψ -Ester erhalten werden. Um einen Gehalt an dem normalen Ester nicht zu übersehen, wurde ein Theil der unreinen Fractionen in Methylalkohol gelöst, die Lösung in heisses Wasser gegossen und dann gekocht. Es krystallisirte jedoch nur Opiansäure aus. Die Anwendung des Schwefeldioxyds bewirkt somit nicht die Bildung des wahren Opiansäureesters, sondern erschwert nur die Darstellung des ψ -Esters.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Opiansäurechlorid, über welche ich demnächst berichten werde, erhält man unter Umständen ebenfalls reichlich den ψ -Ester.

Über die Eigenschaften des Opiansäuremethyl- ψ -Esters habe ich folgendes beobachtet. Seine Löslichkeitsverhältnisse

sind denen des wahren Esters sehr ähnlich; doch scheint er im allgemeinen etwas schwerer löslich zu sein. Insbesondere die Löslichkeit in Methylalkohol, wie sie bei präparativen Arbeiten beobachtet wurde, ist merklich kleiner; 100 Theile lösen heiss etwa 15 Theile ψ -Ester oder etwas mehr, kalt ungefähr 3 Theile, während der wahre Ester erheblich löslicher ist (vielleicht zum Theil darum, weil die Lösungen übersättigt bleiben). Der ψ -Ester löst sich leicht in Äthylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther und besonders (auch in der Kälte) in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther (100 Theile lösen heiss etwa $1\frac{1}{2}$, kalt etwa 0.7 Theile) und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. Seine Lösungen zeigen wenig Neigung, übersättigt zu bleiben; er krystallisirt also leichter aus, als sein Isomerer, ist aber demzufolge viel schwerer in grösseren, wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Auch nach absichtlicher Verunreinigung mit 10⁰/₀ Äthyl- ψ -Ester krystallisirt er aus Methylalkohol leicht und ziemlich rein aus.

In Wasser löst er sich in der Hitze nicht gar schwer; das Auskrystallisirende ist immer Opiansäure. In kalter Kalilauge löst er sich (wenigstens bei kurzem Schütteln) nicht; beim Erhitzen wird er zu Opiansäure verseift.

Die Krystallisationen des Esters sind gewöhnlich Nadeln (Prismen). Die Erzielung messbarer Krystalle machte grosse Schwierigkeiten. Langsames Verdunsten der ätherischen Lösung lieferte zwar sehr schöne Krystalle, centimeterlange, aber zu dünne und spröde Prismen. Chloroform gab beim Verdunsten dünne Rhomboide. Wenn man eine Lösung in Chloroform mit über 100° siedendem Ligroin versetzt, so dass die Lösung noch klar bleibt, und verdunsten lässt, so erhält man Aggregate von parallelgestellten Nadeln, welche die Form eines schiefen Prismas nachahmen. Dagegen wurden leidlich messbare, wenn auch unansehnliche Krystalle durch Verdunsten von Lösungen in Methylalkohol und Essigäther erhalten. Herr Dr. R. Köchlin hatte die Güte, sie in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums insbesondere auch im Hinblick auf die Frage zu untersuchen, ob sie mit den von Herrn Prof. v. Lang¹ gemessenen Krystallen des wahren

¹ Monatshefte für Chemie, **3**, 358 (1882).

Opiansäuremethylesters identisch sind. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die Substanz ist monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5714 : 1 : 0.2792.$$

$$\beta = 87^\circ 16.5'$$

Beobachtete Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $d = (101)$, $c = (001)$.

Winkel: $bm = 60^\circ 17'$, $dm = 65^\circ 45'$, $cd = 25^\circ 30'$.

Die Krystalle sind wasserklar, nach der Fläche b tafelförmig.

Die eine Auslöschungsrichtung bildet auf b mit der Vertikalen einen Winkel von ca. 24° .

Meine Elemente lassen sich mit den v. Lang'schen in keiner Weise in Übereinstimmung bringen. Nur der Winkel β ist ähnlich:

v. Lang $87^\circ 54'$

Köchlin $87^\circ 16.5'$

Von einer Identität kann also keine Rede sein.«

Der reine ψ -Ester schmilzt nach meinen Beobachtungen im Anschütz-Schultz'schen Apparat bei $103\text{---}103\frac{1}{2}^\circ$.

Unter einem Druck von 52 mm siedet er unzersetzt bei $238\text{---}239^\circ$ (uncorr.). Das Thermometer und die Länge des herausragenden Fadens waren dieselben wie bei der Siedepunktbestimmung des normalen Esters. Der ψ -Ester siedet also etwas höher. Das Destillat war rein weiss und erstarrte rasch. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die beiden Ester sind also zweifellos verschiedene Körper. Aus dem Umstande, dass beide in Dampfform ohne Zersetzung und Veränderung existenzfähig sind, geht weiter hervor, dass es sich nicht um einen Fall von eigentlicher physikalischer Isomerie (Dimorphie) handelt, sondern dass ihre Verschiedenheit in dem Bau der chemischen Moleküle begründet ist.

Dass die Ester aber beide die Formel $C_{11}H_{12}O_3$ haben und nicht etwa polymer sind, wurde durch die neuerliche Überprüfung der Zusammensetzung des ψ -Esters und die Bestimmung seines Moleculargewichtes sichergestellt.

0·2228 g Substanz gaben 0·4809 g CO₂ und 0·1078 g H₂O.

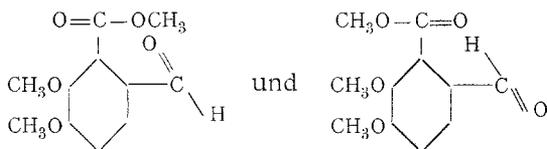
	Berechnet	Gefunden
C ₁₁	58·92%	58·88%
H ₁₂	5·37	5·39
O ₅	80·00	
	224·07	

0·2458 g Substanz in 15·002 g Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·61°. Setzt man die Constante für Phenol gleich 77, so ergibt sich das Moleculargewicht zu 204 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. 0·5006 g Substanz wurden in der gleichen Platinschale, die bei dem analogen Versuch mit dem normalen Ester verwendet worden war, mit 10 cm³ Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in der gleichen Zeit wie bei dem Versuch mit dem Isomeren (29 Minuten) zur Trockene verdampft, dann bei 100° getrocknet. Der Rückstand war ganz fest; der Gewichtsverlust betrug 0·0340 g. Bei neuerlichem Abdampfen mit 20 cm³ Wasser nahm das Gewicht nur um 0·0003 g ab. Der gesammte Gewichtsverlust betrug 0·0343 g oder 6·85% (berechnet für C₁₁H₁₂O₅ + H₂O = C₁₀H₁₀O₅ + CH₄O 6·25%). Der Rückstand war reine Opiansäure (Schmelzpunkt 145—146°). Dass das Resultat etwas zu hoch ausfiel, dürfte von der Flüchtigkeit des unzersetzten Esters mit Wasserdämpfen herrühren, da anfangs ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar war.

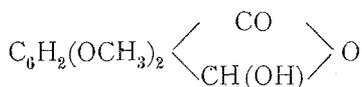
Der Unterschied im Verhalten der beiden Ester gegen Wasser ist in die Augen fallend.

Constitution des ϕ -Esters. Für die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester gibt es zwei Möglichkeiten, die Annahme einer geometrischen Isomerie und die einer Structur-isomerie. Mit oder ohne Hilfe der jetzt sehr beliebten Atommodelle kann man sich geometrisch isomere Körper etwa von den Formeln

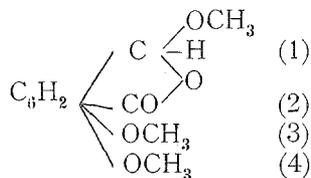


vorstellen. Doch liegt kein Grund vor, eine derartige Isomerie anzunehmen, da gegenwärtig keine genügenden Beweise für die Existenzfähigkeit solcher Isomeren, beziehungsweise unter Zugrundelegung der van t'Hoff'schen Anschauungen für die Aufhebbarkeit der freien Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome und Festlegung bestimmter Gleichgewichtslagen vorliegen. Eine solche Annahme ist um so weniger nöthig, als die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester auf Grund einer Strukturverschiedenheit keine Schwierigkeit macht.

Liebermann¹ hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass die Opiansäure eine tautomere Substanz sei, die bisweilen entsprechend der Formel



reagire. Ein dieser Formel entsprechendes Derivat ist die von Liebermann und Kleemann² dargestellte Acetylopiansäure. Analog wird dem Opiansäuremethyl- ψ -Ester die Formel



zuzuschreiben sein. Der Umstand, dass Opiansäure und Methylalkohol glatt diesen Körper liefern, steht meiner Meinung nach mit der Aldehydformel der Opiansäure in bestem Einklang. Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich leicht mit zwei Molekülen Alkohol zu Acetalen. Doch gibt es auch eine für den vorliegenden Fall sehr bemerkenswerthe Ausnahme: das Chloral addirt nur ein Molekül Alkohol. Acetalbildung aus aromatischen Aldehyden mit Alkoholen ist nicht beobachtet worden; wohl aber addiren sie wie die Aldehyde der Fettreihe Essigsäureanhydrid. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Möglichkeit der Bildung eines Lactonringes derartige Additionsreactionen sehr

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **19**, 765, 2288 (1886).

² Ebenda, **19**, 2287 (1886).

erleichtert. Hiernach würde die Opiansäure analog dem Chloral ein Molekül Alkohol addiren und das Zwischenproduct $C_8H_2(OCH_3)_2(COOH)-CH(OH)(OCH_3)$ sofort unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen. Das verschiedene Verhalten der beiden Ester gegen Wasser widerspricht den aufgestellten Formeln nicht.

Der ungünstige Einfluss des Schwefeldioxyds auf die Bildung des ψ -Esters erklärt sich ungezwungen durch die Bildung des Additionsproductes von Opiansäure und Schwefeldioxyd.¹

Fasst man die Bildung der Acetylopiansäure in ähnlicher Weise auf (Anlagerung von Essigsäureanhydrid, Abspaltung von Essigsäure), so liegt gegenwärtig keine Beobachtung vor, welche dazu nöthigen würde, der freien Opiansäure unter Umständen die Lactonformel zuzuschreiben.

Für den homologen (aus Opiansäure und Äthylalkohol bereiteten) Äthyl- ψ -Ester ist bereits von G. Goldschmiedt und L. Egger² die der obigen entsprechende als tautomere Formel aufgestellt worden, und zwar wegen der Bildung des Tetramethoxydiphthalyls bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf diesen Körper. Dass freie Opiansäure und ihr Kalisalz mit Cyankalium nicht reagiren, würde mit der Aldehydformel der Säure gut übereinstimmen. Leider bietet aber die Reaction mit Cyankalium kein Mittel, um die Constitution der isomeren Ester mit Sicherheit festzustellen; denn Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Güte, den Versuch auch mit einer kleinen Probe des von mir aus dem Silbersalz bereiteten Methylesters auszuführen und hat dabei ebenfalls die Bildung von Tetramethoxydiphthalyl in guter Ausbeute beobachtet.

Die Opiansäureäthylester, welche von Wöhler, Anderson und Prinz nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, sind vermöge ihrer Eigenschaften mit dem von Liebermann und Kleemann durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Opian-

¹ Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **50**, 10 (1844).

² *Monatshefte für Chemie*, **12**, 63 (1891).

säure erhaltenen identisch und gehören daher zu den ψ -Ethern. Die Darstellungsmethoden von Wöhler und Prinz (mittels SO_2 und aus dem Chlorid) können, wie bereits erwähnt, auch in der Methylreihe ψ -Ester liefern. Anderson hat offenbar die Einwirkung von heissem Alkohol auf freie Opiansäure bei Gegenwart des für die Reaction gleichgiltigen Chlorkaliums beobachtet. Mit der Darstellung des wahren Opiansäureäthylesters bin ich beschäftigt.

Über die Versuche, die Constitution der isomeren Opiansäureester im Sinne der in dieser Mittheilung begründeten Formeln zu beweisen, werde ich später berichten. Ich bemerke vorläufig, dass die leichte Verseifbarkeit erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Die beiden Ester könnten zum Beispiel bei der Oxydation isomere saure Hemipinsäureester geben. Dass der normale Ester zu α -Hemipinmethylestersäure oxydirt werden kann, habe ich bereits früher gezeigt.¹ Bei der Oxydation der ψ -Ester dagegen ist bisher, einen Versuch ausgenommen, immer völlige Verseifung beobachtet worden. Nur einmal habe ich bei der Oxydation von 5·8 g ψ -Äthylester ungefähr 0·2 g des von mir² beschriebenen sauren Äthylesters der Hemipinsäure erhalten, was mit der angenommenen Constitution der beiden Ester in Einklang steht. Ich kann diesen einen Versuch nicht als einwurfsfreien Beweis ansehen, hoffe jedoch die experimentellen Schwierigkeiten überwinden zu können.

Vielleicht wird sich auch folgende Reaction zur Beurtheilung der Constitutionsfrage heranziehen lassen. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wirken nach Liebermann und Kleemann auf freie Opiansäure unter Bildung von Acetylopiansäure ein, während Opiansäure-(ψ -)Ester nicht reagirt. Ich habe nun gefunden, dass bei der Einwirkung der gleichen Reagentien auf den bei 82—84° schmelzenden Opiansäuremethylester eine geringe Menge Meconinessigsäure entsteht, welche aus freier Opiansäure nur durch Einwirkung von Malon-

¹ Monatshefte für Chemie, **3**, 360 (1882).

² Ebenda, **11**, 541 (1890).

säure dargestellt wurde; der grösste Theil des Esters blieb aber unangegriffen. Es wird noch zu prüfen sein, ob der ψ -Ester wirklich nicht einmal theilweise in Reaction tritt.

Es ist ersichtlich, dass der von mir durchgeführte Beweis für die benachbarte Stellung aller substituierenden Gruppen in der Opiansäure und Hemipinsäure¹ durch die Existenz isomerer Opiansäureester nicht berührt wird. Übrigens ist die unsymmetrische Formel der Hemipinsäure inzwischen auch noch durch die Darstellung eines zweiten Meconins aus Hemipinsäure² gestützt worden. Dagegen hängt die Richtigkeit der Formeln der beiden sauren Hemipinsäureester allerdings davon ab, ob dem aus dem Silbersalz entstehenden Opiansäureester die normale Esterformel zukommt.

Zur Erklärung jener Isomeriefälle bei Säuren, die vom Standpunkte der Structurchemie aus Schwierigkeiten machten, ist wiederholt die Annahme gemacht worden, dass einer der beiden Körper kein Carboxyl enthalte; ich erinnere nur an die Maleinsäureformel von Anschütz. Es spricht nicht zu Gunsten einer derartigen Annahme, dass bei der Opiansäure zwar die entsprechenden Ester bekannt sind, dass aber beide dieselbe Säure liefern.

Es ist wahrscheinlich, dass sich ähnliche Isomerieverhältnisse auch bei den Estern anderer γ -Aldehydsäuren finden werden. Die Phthalaldehydsäure gibt nach Racine³ wie die Opiansäure ein Acetylproduct und wird durch Kochen mit absolutem Alkohol esterificirt; derselbe Ester entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf ω -Bromphthalid. Auffällig ist, dass die Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz identische Ester liefern soll; ich vermuthe, dass bei letzterer Reaction

¹ Monatshefte für Chemie, **3**, 367 (1882).

² Salomon, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 883 (1887)

³ Liebig's Annalen der Chemie, **239**, 83 (1887).

infolge der Gegenwart freier Säure mindestens theilweise der ψ -Ester entstanden ist und dann, weil er leichter auskrystallisirt, allein isolirt worden ist.

Die Isomerie der Phenylformylessigester¹ dürfte wohl von anderer Art sein.

Man könnte vielleicht versucht sein, auf Grund der von v. Grote, Kehler und Tollens² gegebenen Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Lävulinsäureester auf ähnliche Isomerieverhältnisse zu schliessen, da der Methylester mit Alkohol und Schwefelsäure, der Äthyl- und Propylester aus dem Silbersalz und den entsprechenden Jodalkylen dargestellt würden. Carbonylsauerstoff und an zwei Kohlenstoffatome gebundener Sauerstoff haben bekanntlich verschiedene Atomrefractionen; da nun normale Ester von Aldehyd- und Keton-säuren zwei Carbonylsauerstoffe und einen »Äther«-Sauerstoff, die isomeren ψ -Ester (Oxylactonäther) aber einen Carbonylsauerstoff und zwei Äthersauerstoffe enthalten, müssen ihre Molecularrefractionen verschieden sein. Allein schon die Berechnung der Molecularrefractionen durch die genannten Forscher zeigt, dass die Unterschiede für jedes CH_2 (7·6 und 7·8) nahezu constant sind, so dass von einer »Anomalie« bei den Brechungsexponenten schwerlich gesprochen werden kann. Ich habe die

Molecularrefractionen nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ neu berechnet.

Die Zahlen von v. Grote, Kehler und Tollens für n beziehen sich auf die D -Linie und die Temperatur 15° . Die Dichten d_4^{15} habe ich mit Berücksichtigung des Auftriebs in der Luft unter der Voraussetzung berechnet, dass sie sich zwischen 0 und 20° proportional der Temperatur ändern. Für M wurden die ganzzahligen Atomgewichte benutzt. Ferner gebe ich die mit den Zahlen von Conrady³ berechneten Werthe der Molecularrefractionen für normale und ψ -Ester.

¹ W. Wislicenus, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 2932 (1887).

² Liebig's Annalen der Chemie, **206**, 223 (1881).

³ Zeitschrift für phys. Chemie, **3**, 226 (1889).

Substanz	d_4^{15}	Molecularrefraction		
		Gefunden	Berechnet für	
			normale Ester	Pseudo-ester
Lävulinsäure-Methylester . . .	1·0545	31·47	31·86	31·26
Lävulinsäure-Äthylester . . .	1·0184	36·03	36·38	35·77
Lävulinsäure-Propylester . . .	0·9966	40·70	40·98	40·37

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den für normale Ester berechneten Molecularrefractionen sind nicht unerheblich, aber wahrscheinlich zum Theil auf ungenaue Bestimmung der Brechungsexponenten, zum Theil auf die Fehlerhaftigkeit der berechneten Dichte zurückzuführen. Jedenfalls beweisen aber die constanten Differenzen für CH_2 (4·56 und 4·67), dass der Methylester nicht etwa eine andere Constitution hat als die aus dem Silbersalz dargestellten Homologen.

Die Untersuchung der Esterificirung der Aldehyd- und Ketonsäuren und die damit in Zusammenhang stehenden Acetylirungsversuche behalte ich mir vor.