

Über Opiansäureäthylester

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1893.)

Der bekannte, bei 92° schmelzende Opiansäureäthylester ist, wie ich vor einiger Zeit dargelegt habe,¹ als ψ -Ester aufzufassen. Es war vorherzusehen, dass die Darstellung des Opiansäureäthylesters mittelst jener Methoden, welche nach meinen Beobachtungen² zur Gewinnung wahrer Ester geeignet sind zu einem isomeren Körper führen werde. Diese Erwartung ist durch den Versuch bestätigt worden.

I. Darstellung des Opiansäureäthylesters aus dem Silbersalz.

Opiansaures Silber wurde mit absolutem Alkohol und Äthyljodid (für 1 g Silbersalz 5 cm^3 Alkohol und $0\cdot5\text{ cm}^3$ Jodäthyl) übergossen und umgeschüttelt; dabei trat beträchtliche Erwärmung ein. Das Gemisch wurde einen Tag stehen gelassen, dann aufgekocht und vom Jodsilber abfiltrirt; die Lösung gab beim Verdunsten einen bei $52\text{--}62^{\circ}$ schmelzenden Rückstand. Dieser wurde in wenig Alkohol gelöst, in viel siedendes Wasser gegossen und eine Viertelstunde gekocht; der Ester blieb theils ungelöst, theils krystallisirte er beim Erkalten aus, während etwas Opiansäure in Lösung blieb. Durch Auflösen in Benzol und Fällung mit Petroläther, sowie durch Behandlung mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak wurden die letzten Reste von Opiansäure beseitigt; schliesslich wurde der Ester durch

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 263 (1892).

² Ebenda, 3, 357 (1882), 13, 254 und 710 (1892).

Umkrystallisiren aus wenig Alkohol und durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Die Ausbeute ist gut.

II. Darstellung des Opiansäureäthylesters aus dem Säurechlorid.

Das nach meinen früheren Angaben¹ dargestellte Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol (16 *cm*³ für 1 *g* angewendete Opiansäure) unter Kühlung übergossen und über Nacht stehen gelassen; die erhaltene Lösung wurde dann mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser verdünnt und in die trübe Flüssigkeit ein Krystallsplitter des Äthylesters eingesät. Der Ester scheidet sich langsam ziemlich rein (Schmelzpunkt 62 bis 65°) in langen Nadeln aus. Ein weiterer Wasserzusatz gab bei Winterkälte eine zweite Krystallisation. Beide Fractionen zusammen wogen 64% vom Gewicht der in Arbeit genommenen Opiansäure. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand krystallisirt sehr langsam. Als die ölgetränkten Krystalle auf eine Thonplatte gestrichen wurden, hinterblieb unreine Opiansäure (23% der angewendeten).

Die Ausfällung des Äthylesters erfordert mehr Wasser, als die des in gleicher Weise dargestellten Methylesters; die Ausbeute ist daher schlechter. Ob eine mässige Verminderung der oben angegebenen Alkoholmenge zweckmässig ist, habe ich nicht untersucht.

Die Reinigung des Äthylesters ist schwieriger, als die des Methylesters, da er entsprechend seinem niedrigeren Schmelzpunkt sich viel leichter ölig abscheidet.

III. Eigenschaften des Opiansäureäthylesters.

Der reine Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; die meisten dieser Lösungen lassen ihn beim Verdunsten in einer Eprouvette als Syrup zurück. In Wasser ist er

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 708 (1892).

schwer löslich und krystallisirt daraus unverseift in Nadeln. Er zeigt nicht die hervorragende Krystallisationsfähigkeit des Methylesters; vielmehr blieben Versuche zur Herstellung messbarer Krystalle erfolglos. Der Schmelzpunkt liegt bei $63\frac{1}{2}$ bis $64\frac{1}{2}^{\circ}$.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_5$.

0·2731 g Substanz gaben 0·6044 g CO_2 und 0·1485 g H_2O .

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144·04	60·50%	60·37%
H_{14}	14·04	5·90	6·06
O_5	80·00	—	—
	238·08		

Zur Ausführung der mitgetheilten Analyse habe ich mich, wie schon öfters, eines mir von Herrn Prof. Zeisel mitgetheilten und von ihm seit Jahren angewendeten Verfahrens bedient, dessen Einzelheiten derselbe wohl gelegentlich veröffentlichen wird (Verbrennung der im Schiffchen befindlichen Substanz im Sauerstoffstrom in einer mit gekörntem Bleichromat beschickten Röhre). Mit Kupferoxyd lässt sich der Äthylester nicht gut verbrennen (gefunden 59·84% C, 6·03% H).

Die gleiche Schwerverbrennlichkeit zeigt auch der Opiansäuremethylester (mit Kupferoxyd gefunden 57·66, 58·20% C statt 58·92%), während der Methyl- ψ -Ester ohne Schwierigkeit stimmende Zahlen gibt. Dieser eigenthümliche Unterschied zwischen den wahren Estern und ψ -Estern kann in gewissem Sinne als Stütze für die ihnen zugeschriebenen Constitutionsformeln betrachtet werden; denn bei wahren Carbonsäureestern ist Schwerverbrennlichkeit schon mehrmals beobachtet worden. Ohne auf vollständige Berücksichtigung der einschlägigen Literatur Anspruch zu machen, erwähne ich beispielsweise das Colchicin (Methylester des Colchiceins)¹

¹ Zeisel, Monatshefte für Chemie, 7, 576 (1886).

und den Acetessigestermonocarbonsäureäthylester.¹ Ich hebe noch besonders hervor, dass unter den angeführten schwerverbrennlichen Estern sich nicht nur Äthyl-, sondern auch Methylester befinden (Opiansäureester, Colchicin). Es ist daher zu bezweifeln, dass der Claisen'sche Erklärungsversuch für diese Erscheinung ganz zutreffend ist.

¹ Claisen, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 25, 1765 und 1768 Anm. (1892).
