

Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung

von

Dr. Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1895.)

Die von mir vor längerer Zeit¹ dargestellten isomeren Hemipinmethylestersäuren bilden, soviel ich weiss, den ersten bekannten Fall der Isomerie bei den sauren Estern asymmetrischer Dicarbonsäuren. Später² habe ich die Äthylirung der Hemipinsäure untersucht. Bald darauf machte ich indess Erfahrungen, die eine Überprüfung dieser letzteren Arbeit wünschenswerth erscheinen liessen. Ich habe daher die Untersuchung fortgesetzt, zumal die Constitution der Hemipinestersäuren wegen ihrer Beziehung zu den Opiansäureestern im Hinblick auf den Nachweis der Isomerie der Ester und ψ -Ester der Opiansäure³ an Wichtigkeit gewann. Inzwischen haben auch die interessanten Arbeiten von Brühl und seinen Mitarbeitern⁴ (besonders von Braunschweig) Beiträge zur Kenntniss der Isomerie bei Estern asymmetrischer Dicarbonsäuren geliefert. Überdies sind die Estersäuren der Camphersäure in neuerer Zeit von Friedel,⁵ Haller,⁶ Cazeneuve,⁷ Friedel

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 359 (1882).

² Monatshefte für Chemie, 11, 538 (1890).

³ Monatshefte für Chemie, 13, 252 (1892).

⁴ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 24, 3408, 3729 (1891); 25, 1796 (1892); 26, 284, 337, 1097 (1893). — Journal für praktische Chemie, N. F., 47, 274 (1893).

⁵ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 106 (1892).

⁶ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 665 und 725 (1892).

⁷ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, Rf. 87 (1893).

und Combes,¹ Walker,² Hoogewerff und van Dorp³ untersucht worden. Isomere Estersäuren sind ausserdem von der Asparaginsäure,⁴ Oxycamphocarbonsäure⁵ und *i*-Camphersäure⁶ dargestellt worden. Isomere gemischte Ester sind mir von der Camphersäure (Brühl) und 5-Phenylpyrazolin-3, 4-Dicarbonensäure⁷ bekannt geworden.

Im Folgenden sind unter I. einige Beobachtungen über die Hemipinsäure mitgetheilt; insbesondere werden die Abweichungen in den Schmelzpunktsangaben und die Frage nach der Existenz zweier Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt besprochen. In den Abschnitten II, III und IV werden die neueren Beobachtungen über die Esterification der Hemipinsäure mitgetheilt. Der V. Abschnitt enthält eine Zusammenstellung der allgemeinen Ergebnisse. Im Abschnitt VI werden die Theorien der Esterification mit Salzsäure und Alkohol, im VII. die Bildung der sauren Ester asymmetrischer Dicarbonensäuren, im VIII. die Constitution der Hemipinestersäuren besprochen.

I. Darstellung und Eigenschaften der Hemipinsäure.

Zur Überführung von Opiansäure in Hemipinsäure habe ich nach dem Vorgang von Goldschmiedt und Ostersetzer⁸ die Verseifung des nach C. Liebermann⁹ aus Opiansäure und Hydroxylaminchlorhydrat entstehenden Hemipininimids mit Kalilauge benützt. Das bei der Bereitung nach der erwähnten Vorschrift auskrystallisirende Hemipininimid wurde abfiltrirt und für sich verseift. Das Filtrat wurde unter zeitweiligem Zusatz von Kalilauge (jedoch so, dass es nicht alkalisch wurde) stark eingedampft, wobei entweder Krystalle vom Aussehen des

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, Rf. 542 (1893).

² Journal of the Chemical Society, 61, 1088 (1892); Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, 600 (1893).

³ Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, 12, 23 (1893).

⁴ Piutti, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 22, Rf. 241 (1889).

⁵ Haller, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 22, Rf. 576 (1889).

⁶ Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 107 (1892).

⁷ Buchner und Dessauer, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, 259 (1893).

⁸ Monatshefte für Chemie, 9, 766 (1888).

⁹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 19, 2278 (1886).

Hemipinimids oder ein Öl abgeschieden wurden; dann wurde das Ganze alkalisch gemacht, wobei die Ausscheidung sich löste, bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und angesäuert. Die organischen Säuren krystallisirten theils aus, theils wurden sie durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute an Hemipinsäure war entweder quantitativ oder es wurde ein kleiner Theil der Opiansäure (bis 7⁰/₀ der angewendeten) unverändert zurückgewonnen. Die beste Ausbeute wurde erhalten, als bei der Bereitung des Hemipinimids die Menge des Hydroxylaminchlorhydrats etwas grösser gewählt wurde als Liebermann vorschreibt (für ein Molekül Opiansäure 1·37 Moleküle Hydroxylaminsalz) und 3¹/₄ Stunden gekocht wurde.

Als ich dagegen einmal die bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat (1¹/₂ Moleküle) auf Opiansäure (1 Molekül) erhaltene alkoholische Lösung sammt dem darin suspendirten Hemipinimid ohne weiteres unter Erwärmen am Wasserbade mit concentrirter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzte und durch zeitweiligen Zusatz von Kalilauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung alkalisch erhielt, um alles Hemipinimid in einer Operation zu verseifen, erhielt ich nach dem Einengen und Ansäuern überwiegend Harze; die gewonnene Hemipinsäure betrug nur 43⁰/₀ vom Gewicht der angewendeten Opiansäure. Daneben konnte eine kleine Menge einer bei 201° schmelzenden Substanz isolirt werden, welche nicht untersucht wurde. Das ungünstige Ergebniss dieses Versuches ist vielleicht der Wirkung des alkoholischen Kali zuzuschreiben.

Die Oxydation der Opiansäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nach Wöhler¹ ist zur Darstellung der Hemipinsäure nicht geeignet, da bei kurzem Kochen über 70⁰/₀ der Opiansäure unverändert bleiben und nur ungefähr 20⁰/₀ als Hemipinsäure erscheinen; eine ähnliche Erfahrung habe ich schon früher² bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gemacht. Längeres Kochen mit Bleiperoxyd und Schwefelsäure habe ich nicht versucht, da nach Wöhler die

¹ Annalen der Chemie und Pharmacie, 50, 17 (1844).

² Monatshefte für Chemie, 3, 360 (1882).

Hemipinsäure selbst gegen dieses Oxydationsmittel nicht widerstandsfähig ist. Dass sich Opiansäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt zu Hemipinsäure oxydiren lässt, haben inzwischen Freund und Horst¹ mitgetheilt.

Der Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) der Hemipinsäure ist bei langsamem Erhitzen nach E. Schmidt und Schilbach² und Goldschmiedt und Ostersetzer³ 160—161°. Seither hat W. H. Perkin jun.⁴ Hemipinsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser vom Schmelzpunkt 177—178° und wasserfreie Säure vom Schmelzpunkt 159—160° erhalten und ist geneigt, zwei Modificationen der Säure anzunehmen. Mir sind nach dem Erscheinen der Arbeit von Goldschmiedt und Ostersetzer ebenfalls drei aus Wasser krystallisirte und eine mit Benzol ausgekochte Fraction untergekommen, welche bei langsamem Erhitzen unter starkem Aufschäumen bei 167—168° schmolzen; von den aus Wasser erhaltenen waren zwei beim Umkrystallisiren einer bei 160—162° schmelzenden Probe erhalten worden, die dritte war aus einer mit Thierkohle gekochten wässrigen Lösung unreiner Säure bei sehr niedriger Temperatur auskrystallisirt. Von der letzteren wurde der Krystallwassergehalt bestimmt.

0·7482 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·1019 g oder 13·62%. Für $C_{10}H_{10}O_6 \cdot 2H_2O$ berechnen sich 13·74%.

Sie zeigte den Schmelzpunkt 167—168° sowohl im krystallwasserhaltigen Zustand, als auch nach dem Trocknen im Vacuum; nach anhaltendem Erhitzen auf 100° schmolz sie bei 164—165°.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, willkürlich eine höher schmelzende Modification der Hemipinsäure zu erhalten. Sowohl

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 333 (1894).

² Archiv der Pharmacie, 225, 168 (1887).

³ Monatshefte für Chemie, 9, 767 (1888).

⁴ Journal of the Chemical Society, 55, 72 und 84 (1889). Die Formel der wasserhaltigen Säure lautet dort offenbar in Folge eines Druckfehlers $C_{10}H_{10}O_6 \cdot H_2O$ und hat die irrige Angabe im Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1889 (S. 2007) veranlasst, dass die Säure ein Molekül Krystallwasser enthalten habe; die Procentzahlen für den gefundenen und den berechneten Wassergehalt zeigen, dass die Säure zwei Moleküle Wasser enthielt.

beim Verdunsten einer Lösung von wasserfreier Hemipinsäure in absolutem Äther im Vacuum, als auch beim raschen Abkühlen einer heissen concentrirten, etwas Salzsäure enthaltenden wässerigen Lösung, so dass sie zu einem Krystallbrei erstarrte, endlich auch beim anhaltenden Kochen von Hemipinsäure mit Benzol erhielt ich die bei ungefähr 160° schmelzende Hemipinsäure.

Da man bei Versuchen, in denen die Krystallisation zwischen 0° und 100° erfolgte, mindestens in den meisten Fällen die bei 160° schmelzende Hemipinsäure erhält, ist diese, falls die Säure in zwei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt auftreten kann,¹ als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form zu betrachten. Es kann daher aus den bisherigen Beobachtungen nicht geschlossen werden, dass die Hemipinsäure Monotropie zeigt; denn dann müsste die höher schmelzende Modification die stabile sein. Dagegen wäre Enantiotropie denkbar, derart, dass die bei 160° schmelzende Modification bei Zimmertemperatur, die höher schmelzende in der Nähe des Schmelzpunktes stabil wäre; dazwischen müsste ein Umwandlungspunkt liegen, wie beim rhombischen und monoklinen Schwefel.

Auf Grund dieser Erwägung habe ich $0\cdot57\text{ g}$ entwässerte Hemipinsäure (Schmelzpunkt $163\text{—}164^{\circ}$ bei anfangs raschem, dann sehr langsamem Anheizen in einem weiten und langen Capillarröhrchen) zwei Stunden mit 100 cm^3 Xylol gekocht und heiss filtrirt. Das Ungelöste schmolz bei $162\text{—}165^{\circ}$, die aus der Lösung sofort ausgeschiedenen Nadeln bei $161\text{—}162^{\circ}$; beide Proben zeigten beim Schmelzen Zersetzung und waren in Benzol nahezu unlöslich, bestanden also aus Hemipinsäure. Die Mutterlauge gab erst bei sehr starkem Abdestilliren eine weitere Abscheidung von Nadeln; die nunmehr erhaltenen Fractionen schmolzen bei $164\text{—}165^{\circ}$ ohne sichtbare Zersetzung, lösten sich in siedendem Wasser nur langsam, dagegen leicht in heissem Benzol und waren daher Hemipinsäureanhydrid. Nahezu 50%

¹ Dass die Hemipinsäure zwei verschiedene Krystallformen zeigt (v. Lang, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520), kommt hier nicht in Betracht, da diese beiden Modificationen sich durch den Krystallwassergehalt unterscheiden.

der Hemipinsäure waren in das Anhydrid übergegangen. Dass die Anhydridbildung beim Erhitzen für sich auf 140° eintritt, haben bereits Goldschmiedt und Ostersetzer¹ gezeigt.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der Umwandlungspunkt der angenommenen Hemipinsäuremodifikationen erst über dem Siedepunkt des Xylols liege, wurden ferner zwei zugeschmolzene Röhrchen von je 0.6 cm^3 Rauminhalt hergestellt, welche je 0.1 g bei 100° getrocknete und bei $160\text{--}162^{\circ}$ schmelzende Hemipinsäure enthielten; die Röhrchen waren möglichst klein gewählt, damit beim Erhitzen die Spannung der Dissociationsproducte der Zersetzung kräftig entgegenwirke. Beide Röhrchen wurden in Ölbäder ganz eingetaucht. Das eine Röhrchen wurde in einem grossen Bad (mit ungefähr einem Liter Öl) langsam erhitzt, bis die Hemipinsäure bei $160\text{--}162^{\circ}$ schmolz, herausgehoben, bis die Krystallisation begann, dann im Bade langsam erkalten gelassen. Der Röhreninhalt wurde dann mit Benzol verrieben; die ungelöste Hemipinsäure schmolz bei $159\text{--}162^{\circ}$ unter Aufschäumen, das im Benzol gelöste Hemipinsäureanhydrid nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei $160\text{--}163^{\circ}$ ohne Aufschäumen; dass es wirklich Anhydrid war, ergab sich auch aus der Schwerlöslichkeit in heissem Wasser. Das zweite Röhrchen wurde in einem kleinen Ölbad rasch erhitzt; die Hemipinsäure schmolz, als das Thermometer auf ungefähr 185° gestiegen war. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass das Thermometer und das Röhrchen verschiedene Temperatur hatten. Dann wurde das Röhrchen sofort aus dem Bade genommen und mit kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der Inhalt wurde wie oben verarbeitet. Die ungelöste Hemipinsäure schmolz bei 156 bis 159° , das Anhydrid bei $163\text{--}164^{\circ}$. In beiden Fällen war ungefähr die Hälfte der Hemipinsäure in das Anhydrid übergegangen.

Für die Bildung einer hoch schmelzenden Modification hat sich bei keinem Versuch ein ausreichender Anhaltspunkt ergeben; ihre Existenz ist daher unwahrscheinlich, wenn auch die Möglichkeit zugegeben werden muss, dass sie sich schon während des Erkaltes umgelagert hat.

¹ Monatshefte für Chemie, 9, 768 (1888).

Wie sind nun die abweichenden Schmelzpunktsangaben zu erklären? Ich glaube diese Frage ausführlicher besprechen zu sollen, da ähnliche Umstände auch für die Schmelzpunkte anderer unter Zersetzung schmelzender Substanzen massgebend sind.

Der sogenannte Schmelzpunkt der Hemipinsäure ist in Wirklichkeit der Schmelzpunkt eines Gemisches derselben mit ihrem Anhydrid; das bei der Zersetzung gebildete Wasser kommt wohl erst in zweiter Linie in Betracht, da Goldschmiedt und Ostersetzer¹ in einer während des Versuches evacuirten Capillare den Schmelzpunkt nur um 3° höher fanden. Überdies ist die Erhöhung des Schmelzpunktes bei diesem Versuche zum Theil auf Rechnung des erleichterten Absublimirens des gebildeten Anhydrids, beziehungsweise der dadurch veränderten Zusammensetzung des Schmelzflusses zu setzen. Der Einfluss des Gehaltes an Hemipinsäureanhydrid auf den Schmelzpunkt ist aus folgendem Versuch ersichtlich. Als ich neben einander im selben Bade Hemipinsäure, Hemipinsäureanhydrid und ein Gemisch beider zu gleichen Theilen erhitzte, fand ich die Schmelzpunkte 160—163, 165—165 $\frac{1}{2}$ und 155—159. Siebzehnstündiges Erhitzen auf 148—150° brachte dagegen Hemipinsäure nicht zum Schmelzen, obwohl der Rückstand dann in Benzol leicht löslich war und daher ausschliesslich aus dem Anhydrid bestand. Das Schmelzpunktminimum kommt daher Gemischen zu, die etwa zu drei Vierteln aus Anhydrid bestehen (mit Berücksichtigung des Umstandes, dass die angewandte Hemipinsäure selbst beim Schmelzen ungefähr zur Hälfte dissociirt ist). Daraus ist zu schliessen, dass der Schmelzpunkt der unzersetzten Hemipinsäure höher liegt als der des Anhydrids.

Da die Zersetzung der Hemipinsäure schon bei 140° sehr erheblich ist, wird der Schmelzpunkt von der Dauer des Vorwärmens abhängig sein; er wird insbesondere in einem kleinen Heizbad höher gefunden werden als in einem ziemlich geräumigen Anschütz-Schultz'schen Apparat, da sich ersteres auch mit einer ganz kleinen Gasflamme nicht so lang-

¹ L. c. S. 769.

sam erhitzen lässt wie letzterer. Dieselbe Hemipinsäure, welche im Anschütz-Schultz'schen Apparat bei 160—162° schmolz, zeigte in einem kleinen Paraffinbad den Schmelzpunkt 166 bis 167°, obwohl bei Temperaturen von 159° an wiederholt die Flamme ganz entfernt wurde, bis das Thermometer zu sinken begann. Bezeichnend für den Einfluss des Vorwärmens sind die Versuche über die Zersetzung der Hemipinestersäuren, welche im Folgenden mitgeteilt werden; die β -Hemipinäthylestersäure z. B. (Schmelzpunkt 148°) schmilzt auch nach 6 $\frac{1}{2}$ -stündigem Verweilen in einem auf 130° geheizten Luftbad, weil ein niedrig schmelzendes Gemisch von Estersäure und Anhydrid entsteht.

Bei meiner ersten Arbeit über Hemipinsäure¹ fand ich wiederholt Schmelzpunkte zwischen 175 und 179°, da ich damals ein kleines Becherglas mit wenig Schwefelsäure als Heizbad verwendete; den bisweilen gefundenen niedrigeren Werthen legte ich keine Bedeutung bei, da ich angesichts der vorliegenden Angaben darin nur einen Beweis für eine geringe Verunreinigung der Säure sah. Seitdem ich den Anschütz-Schultz'schen Apparat verwende, finde ich fast immer den niedrigeren Schmelzpunkt. Wahrscheinlich ist auch Perkin's Angabe 177—178° auf die Anwendung eines kleinen Heizbades zurückzuführen, umsomehr als er auch an einer von Prof. Goldschmiedt erhaltenen und aus Wasser umkrystallisirten Probe diesen Schmelzpunkt fand, während Goldschmiedt ebenfalls nach dem Umkrystallisiren aus Wasser stets 160 bis 161° beobachtete. Perkin erhielt den Schmelzpunkt 177 bis 178° bei »mässig raschem« Erhitzen und konnte bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt bis 170° herabdrücken.

Ich glaube sonach, dass die hoch schmelzende Säure Perkin's mit der gewöhnlichen Hemipinsäure, welche bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 161° zeigt, identisch ist, zumal sie nach Perkin's Beschreibung sonst die gleichen Eigenschaften zeigt. Was die niedrig schmelzende Modification Perkin's anbelangt, so ist sie nach der Beschreibung von der gewöhnlichen etwas verschieden und könnte daher eine labile

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 351 (1882).

Modification sein, die wohl bei langsamem Erhitzen einen tieferen Schmelzpunkt als 160° zeigen würde. Wahrscheinlicher ist sie aber unreine Hemipinsäure gewesen; darauf deutet insbesondere das von Perkin hervorgehobene langsame Krystallisiren hin.

Vielleicht ist es zulässig, zur Erklärung der abweichenden Schmelzpunktsbeobachtungen auch die Annahme heranzuziehen, dass die Zersetzung der Hemipinsäure in der Nähe ihres Schmelzpunktes nicht bloß von der Temperatur, sondern auch von anderen bisher nicht erkannten Umständen, etwa von einer Art Contactwirkung, abhängig ist. Wenn bisweilen während des Anheizens die Zersetzung der Hemipinsäure nicht in dem gewöhnlichen Masse eintritt, wird man einen höheren Schmelzpunkt finden müssen. Ein derartiges Verharren in einem labilen Zustand ist denkbar; es sei daran erinnert, dass nach Faraday¹ Krystalle von Soda, phosphorsaurem Natron oder Glaubersalz nicht verwittern, wenn sie vollständig unbeschädigt sind, dass dagegen an einer geritzten Stelle die Verwitterung rasch beginnt. Ich erwähne diese Möglichkeit hauptsächlich wegen der eingangs erwähnten bei 168° liegenden Schmelzpunkte, welche bei langsamem Erhitzen im Anschütz-Schultz'schen Apparat beobachtet wurden.

Der Krystallwassergehalt der Hemipinsäure ist offenbar ebenfalls von unbekanntem Zufälligkeiten abhängig. Gewöhnlich findet man zwei Moleküle. Matthiessen und Foster² fanden jedoch $\frac{1}{2}$, 1 und $2\frac{1}{2}$ Moleküle. Eine Säure mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser ist auch von mir³ erhalten worden. Krystallwasserbestimmungen von E. Schmidt und seinen Mitarbeitern⁴ gaben ebenfalls Zahlen, welche den für zwei Moleküle Wasser berechneten Procentgehalt erheblich überschreiten (15% und 14.74% statt 13.74%), während anderseits je eine

¹ Lehmann, Molecularphysik, II. Bd., S. 52.

² Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520.

³ Monatshefte für Chemie, 3, 376 (1882).

⁴ Archiv der Pharmacie, 228, 59, 234 (1890).

der Bestimmungen von Goldschmiedt und Ostersetzer¹ und von E. Schmidt und Schilbach² nur ungefähr 12·1%, endlich zwei Bestimmungen der letztgenannten Autoren nur ungefähr 1½% lieferten. Die wasserfreie Säure von Perkin ist schon früher erwähnt worden.

In Amylalkohol und Eisessig ist die Hemipinsäure leicht löslich. 1 Theil Säure braucht mehr als 2000 Theile siedendes Benzol zur Lösung.

Das nach Anderson³ dargestellte saure Kalisalz ist entgegen seiner Angabe in Alkohol schwer löslich.

II. Methylester der Hemipinsäure.

Vor längerer Zeit⁴ habe ich mitgetheilt, dass man durch Oxydation des Opiansäuremethylesters die α -Hemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 121°, durch Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure die β -Hemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 137° erhält. Erstere gibt in wässriger Lösung eine Eisenreaction, letztere nicht. Seither habe ich weitere Versuche über die Methylester der Hemipinsäure ausgeführt, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

A. Oxydation des Opiansäuremethylesters vom Schmelzpunkt 84°.

Die von mir angegebene Darstellungsmethode für die α -Hemipinmethylestersäure gab unsichere Ausbeuten, da der Opiansäureester in Wasser wenig löslich ist, während das Oxydationsproduct als Kalisalz in Lösung geht; das Kaliumpermanganat verbrennt daher trotz der Gegenwart des noch nicht oxydirten Opiansäureesters einen Theil des sauren Hemipinsäureesters und das hiebei entstehende Alkalicarbonat wirkt auf die Ester verseifend. Dieser Übelstand wird durch Anwendung einer Lösung in verdünntem Methylalkohol nahezu vermieden, da hiedurch die Löslichkeit des Opiansäureesters erhöht

¹ Monatshefte für Chemie, 9, 770 (1888).

² Archiv der Pharmacie, 225, 169, 172 (1887).

³ Annalen der Chemie und Pharmacie, 86, 194 (1853).

⁴ Monatshefte für Chemie, 3, 359—367 (1882).

wird; der Methylalkohol wird bekanntlich durch Kaliumpermanganat wenig angegriffen.

Eine heisse Lösung von 5 g Opiansäuremethylester¹ in 10 *cm*³ Methylalkohol wurde unter fleissigem Umschütteln in 100 *cm*³ heisses Wasser gegossen und dann rasch unter fortwährendem Schütteln mit einer siedenden Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 250 *cm*³ Wasser versetzt. Es trat rasch völlige Entfärbung ein. Das abgeschiedene Manganperoxydhydrat gab an Alkohol keine erhebliche Menge organischer Substanz ab. Die neutrale Lösung schied beim Erkalten unveränderten Opiansäureester aus; eine weitere Menge davon krystallisirte nach dem Einengen. Die Lösung wurde schliesslich auf ein kleines Volum eingedampft und dann angesäuert. Die hiedurch aus dem Kalisalz in Freiheit gesetzte α -Hemipinmethylestersäure fiel zum grösseren Theil heraus; der Rest nebst der daneben vorhandenen Hemipinsäure wurde der Mutterlauge durch Aether entzogen.

Ausbeute: 2·5 g α -Hemipinmethylestersäure, daneben 1·35 g unveränderter Opiansäureester und 0·8 g Hemipinsäure.

Die Ausbeute lässt sich durch Vermehrung des Kaliumpermanganats und des Wassers jedenfalls wesentlich verbessern (vergleiche die im Folgenden mitgetheilte Oxydation des Opiansäureäthylesters).

B. Oxydation des Opiansäuremethyl- ψ -Esters.

Als Opiansäuremethyl- ψ -Ester in gleicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt wurde, trat völlige Verseifung ein; ein kleiner Theil der gebildeten Opiansäure wurde zu Hemipinsäure oxydirt. Die Opiansäure war in der Lösung theils als freie Säure, theils als Kalisalz enthalten.

Um die verseifende Einwirkung des Wassers zu verhüten, wurde die heisse Lösung von 2·2 g ψ -Ester in 100 *cm*³ Methylalkohol mit einer heissen Lösung von 1·5 g Kaliumpermanganat in 100 *cm*³ Wasser versetzt. Aber auch bei diesem

¹ Das fruher (Monatshefte für Chemie, 3, 358 [1882]) mitgetheilte Axenverhältniss dieses Esters ist von Herrn Hofrath v. Lang nachträglich corrigirt worden (diese Sitzungsberichte, 102, II. a, 876 [1893]); es soll heissen $a : b : c = 1 : 4863 : 1 : 2 : 0356$. η bleibt 92° 6'.

Versuche konnte die Bildung einer Hemipinmethylestersäure nicht mit Sicherheit constatirt werden. Beim Eindampfen der vom Manganperoxydhydrat abfiltrirten Lösung schied sich Opiansäure ab. Beim Ansäuern der stark eingeengten Mutterlauge fiel ebenfalls Opiansäure aus. Äther entzog dem erhaltenen Filtrat ein Gemenge, aus dem nur Opiansäure und Hemipinsäure isolirt werden konnten.

C. Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Wasserfreie (bei 100° getrocknete) Hemipinsäure bleibt bei zweistündigem Kochen ihrer methylalkoholischen Lösung unverändert.

Hemipinsäure wurde durch halbstündiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 190° in das Anhydrid übergeführt und letzteres mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol zwei Stunden gekocht. Ob die Kochdauer abgekürzt werden kann, ist nicht untersucht worden. Die Lösung wurde stark eingeengt und mit wenig Wasser versetzt. Es krystallisirte α -Hemipinmethylestersäure in reichlicher Menge aus, die ohne weitere Reinigung im Krystallwasser bei 93—98°, entwässert bei 120 bis 121°, nach dem Umkrystallisiren bei 121—122° schmolz und mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung gab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen Fractionen, die niedrig und unscharf schmolzen. Aus denselben konnte etwas Hemipinsäure, α -Hemipinmethylestersäure und eine Fraction vom Schmelzpunkt 114—128° isolirt werden; letztere gab mit Eisenchlorid nur eine ganz unbedeutende Trübung, mit Bleiacetat keine Reaction und könnte daher unreine β -Hemipinmethylestersäure gewesen sein. Zur weiteren Reinigung war die aus 8 g Hemipinsäure erhaltene Menge zu gering.

D. Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure hatte mir früher zur Darstellung der β -Hemipinmethylestersäure gedient. Seither habe ich bei der Ein-

wirkung von Chlorwasserstoff und Äthylalkohol auf Hemipinsäure neben saurem Ester auch den neutralen Äthylester erhalten.¹ Eine genauere Prüfung der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure hat nunmehr ergeben, dass auch bei dieser Reaction neben der β -Estersäure neutraler Hemipinsäuremethylester und überdies α -Hemipinmethylestersäure entstehen. Die Mengenverhältnisse wechseln je nach den Versuchsbedingungen.

Erster Versuch. 5 g getrocknete Hemipinsäure wurden mit 50 cm^3 Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Erwärmen 10 Minuten Chlorwasserstoffgas eingeleitet, dann stark eingedampft, mit Wasser verdünnt und in die Kälte gestellt. Das Auskrystallisirende war β -Hemipinmethylestersäure, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Äther bei 136—137° schmolz und keine Eisenreaction gab.

Durch weiteres Eindampfen wurde eine ganz unscharf schmelzende Krystallisation erhalten, welche mit den aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Äther gewonnenen Substanzen vereinigt wurde. Dieses Gemisch wurde mit vierprocentiger Kalilauge und Äther geschüttelt, dann die kalische Lösung ein zweitesmal mit Äther behandelt, um ihr den in Wasser etwas löslichen Neutralester möglichst vollständig zu entziehen. Die ätherischen Lösungen enthielten dann nur den neutralen Hemipinsäuremethylester, welcher im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

Die kalische Lösung wurde mit Salzsäure fractionirt gefällt und nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Krystalle mit Äther ausgeschüttelt, dann der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Alle Fractionen schmolzen sehr unscharf. Da sonach die fractionirte Fällung aus alkalischer Lösung und das Umkrystallisiren aus Wasser zur Trennung der Hemipinsäure und ihrer Estersäuren nicht geeignet war, wurden die Fractionen wieder vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Hemipinsäure blieb ungelöst. Aus der Benzollösung krystallisirte nach starkem Einengen β -Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 133—135°). Die Mutterlauge wurde mit Petroläther fractionirt

¹ Monatshefte für Chemie, 11, 539 (1890).

gefällt; sie ergab dabei sehr geringe Mengen Hemipinsäure (Schmelzpunkt $146-160^{\circ}$, mit Eisenchlorid und Bleiacetat Niederschläge) und sehr unscharf um 100° schmelzende Fractionen, welche mit analogen Fractionen vom zweiten Versuch vereinigt wurden und wahrscheinlich Gemische der beiden Estersäuren mit etwas Hemipinsäure waren.

Ausbeute: 1.6 g β -Methylestersäure, 0.2 g Mischfractionen, 0.1 g neutraler Ester, $2\frac{1}{4}\text{ g}$ Hemipinsäure.

Zweiter Versuch. 4 g getrocknete Hemipinsäure wurden mit 40 cm^3 Methylalkohol zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Erhitzen zwei Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde dann über Nacht stehen gelassen und hierauf ohne vorhergehendes Eindampfen mit Wasser gefällt; der Rest der organischen Substanz wurde dem Filtrat durch Äther entzogen. Das Umkrystallisiren aus Wasser gab kein befriedigendes Resultat.

Alle Fractionen wurden daher wieder vereinigt und mit Äther und verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther nahm neutralen Hemipinsäuremethylester in reichlicher Menge auf.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Ansäuern etwas β -Hemipinmethylestersäure gefällt. Die aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Äther gewonnene organische Substanz wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb; ein kleiner Theil derselben ging in Lösung, schied sich aber beim Erkalten ab. Nach starkem Abdestilliren krystallisirt aus der Benzollösung β -Hemipinmethylestersäure. Die Mutterlauge gab beim Fällen mit Petroläther niedrig schmelzende Gemische, aus denen sich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser eine erhebliche Menge (nahezu 50% des Gemisches) von α -Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt nicht getrocknet $93-96^{\circ}$, im Vacuum getrocknet $116-117^{\circ}$) gewinnen liess. Die Entwirrung des geringen Restes gelang nicht; wahrscheinlich war er ein Gemisch der beiden Estersäuren.

Ausbeute: 1.60 g β -Hemipinmethylestersäure, 0.22 g α -Hemipinmethylestersäure, 0.28 g Mischfractionen, 1.31 g neutraler Ester, 0.11 g Hemipinsäure.

Dritter Versuch. In die siedende Lösung von 3 g Hemipinsäure in 50 cm^3 Methylalkohol wurde vier Stunden Chlor-

wasserstoff eingeleitet; die Lösung wurde dann über Nacht stehen gelassen und hierauf am Wasserbade verdampft. Der zurückbleibende Syrup wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther enthielt wieder neutralen Hemipinsäuremethylester. Die kalische Lösung schied beim Ansäuern ein Gemisch von α -Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt nicht getrocknet unter 100° , im Vacuum getrocknet 115 bis 116°) und Hemipinsäure aus; zur Trennung der beiden Körper diente wieder Benzol. Die im sauren Filtrat enthaltenen organischen Substanzen wurden durch Äther ausgezogen und mit Benzol getrennt. Man erhielt dabei Hemipinsäure, β -Hemipinmethylestersäure und niedrig schmelzende Fractionen, welche wahrscheinlich die beiden Estersäuren enthielten.

Ausbeute: $0\cdot35$ g β -Hemipinmethylestersäure, $0\cdot35$ g α -Hemipinmethylestersäure, $0\cdot27$ g Mischfractionen, $1\cdot30$ g neutraler Ester, $0\cdot55$ g Hemipinsäure.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die drei Versuche:

Versuchsnummer	1	2	3
Cubikcentimeter Methylalkohol			
für 1 g Hemipinsäure	10	10	17
Dauer des Chlorwasserstoffeinleitens in Stunden	$\frac{1}{6}$	2	4
Dauer des Stehens der Lösung nach dem Einleiten	0	über Nacht	über Nacht
Die Lösung wurde vor dem Aufarbeiten eingedampft. .	stark	nicht	völlig

Für 100 Theile angewandter Hemipinsäure wurden erhalten:

β -Hemipinmethylestersäure	32	40	12 Theile,
α -Hemipinmethylestersäure	—	$5\frac{1}{2}$	12 »
Mischfractionen (wahrscheinlich aus den beiden Estersäuren bestehend)	4	7	9 »
Neutraler Hemipinsäuremethylester . . .	2	33	43 »
Hemipinsäure	45	3	18 »

Daraus ergibt sich, dass die β -Estersäure das erste Einwirkungsproduct bei der Behandlung der Hemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ist. Bei länger fortgesetzter Einwirkung wird sie in den neutralen Ester verwandelt. Die α -Estersäure endlich entsteht durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf den neutralen Ester. Dass diese Reaction wirklich stattfindet, wird im Folgenden unter G. gezeigt werden. Dass beim dritten Versuche die Menge der nicht esterificirten Hemipinsäure grösser war als beim zweiten, scheint darauf hinzudeuten, dass besonders das Eindampfen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung auf die gebildeten Ester verseifend wirkt.¹ Bei allen Versuchen kann übrigens ein Theil der gefundenen Hemipinsäure durch die Einwirkung von Kalilauge auf die Estersäuren während des Aufarbeitens gebildet worden sein.

E. Neutraler Hemipinsäuremethylester.

Der bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure erhaltene, bisher nicht beschriebene neutrale Ester wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser zuerst meist als milchige Trübung abgeschieden und krystallisirt dann in Nadeln. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung lassen sich beim Erkalten messbare Tafeln erhalten. Herr Dr. R. Köchlin, welcher die Güte hatte, dieselben in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums zu messen, theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.1377 : 1 : x,$$

$$\beta = 85^\circ 33'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100)$$

$$c = (001)$$

$$m = (110)$$

¹ Vergleiche dazu auch Sapper, Annalen der Chemie, 211, 208 (1882).

Winkel:

$$ac = 85^{\circ}33'$$

$$am = 48\ 36$$

$$cm = 87\ 3\frac{1}{2}'\llcorner.$$

Die Substanz schmilzt bei 61—62° und ist entsprechend der Formel $C_{12}H_{14}O_6$ zusammengesetzt.

0·2127 g lufttrockene Substanz erlitten im Vacuum keinen Gewichtsverlust und lieferten bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4402 g CO_2 und 0·0988 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	144·036	56·69%
H_{14}	14·045	56·45%
O_6	96·000	5·18
	<u>254·081</u>	—

Unter einem Druck von 16·5 mm destillirt der Ester unzersetzt bei 207° uncorr. (212° corr.). Dass das bei 61—62° schmelzende Destillat nicht etwa aus Veratrumsäuremethylester bestand, wurde durch Verseifung einer Probe bewiesen. Die erhaltene Säure schmolz bei 160—163°, war in Wasser leicht löslich und gab mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure.

Der neutrale Ester wird auch bei der Einwirkung von Methyljodid und Methylalkohol auf saures Kaliumhemipinat erhalten (siehe *F*).

F. Einwirkung von Methyljodid auf saures Kaliumhemipinat.

9·2 g bei 100° getrocknetes saures Kalisalz (entsprechend 7·9 g wasserfreier Hemipinsäure) wurden mit 4 cm^3 Jodmethyl (nach der Gleichung $C_{10}H_9KO_6 + CH_3J = C_{10}H_9(CH_3)O_6 + KJ$ waren $2\frac{1}{4}$ cm^3 nöthig) und 50 cm^3 Methylalkohol in zwei Röhren zehn Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand dann aus weissen Krystallen und einer von Jod schwach gefärbten Flüssigkeit. Es wurde Wasser bis zur Lösung der Krystalle hinzugefügt und mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Dieser Flüssigkeit entzog Äther neutralen Hemipinsäuremethylester, welcher bei 61—62° schmolz und beim Ver-

seifen Hemipinsäure lieferte. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein mit Kaliumsulfat verunreinigtes Gemenge von α -Hemipinmethylestersäure und Hemipinsäure ausgefällt wurde; die Estersäure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Dem Filtrat wurde der Rest der organischen Substanzen nach Zusatz von schwefeliger Säure durch Äther entzogen. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisirte zuerst β -Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 133—135°, keine Reaction mit Eisenchlorid oder Bleiacetat), dann Gemische der beiden Estersäuren, die nicht weiter aufgearbeitet wurden.

Ausbeute: 1·01 g neutraler Hemipinsäuremethylester, 1·35 g α -Hemipinmethylestersäure, 0·42 g β -Hemipinmethylestersäure, 1·83 g Gemische der beiden Estersäuren (wahrscheinlich vorwiegend α -Estersäure), 3·33 g Hemipinsäure.

G. Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf neutralen Hemipinsäuremethylester.

In die siedende Lösung von 2·12 g neutralem Methylester in 20 cm^3 Methylalkohol wurde zwei Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wurde am Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Äther und Kalilauge gelöst. Der Äther enthielt 1·53 g unveränderten Neutralester; die kalische Lösung gab nach dem Ansäuern an Äther ein Gemisch ab, aus dem durch Benzol Hemipinsäure (0·03 g) und α -Hemipinmethylestersäure isolirt werden konnten. Letztere schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser im getrockneten Zustand bei 116—117° und wog nach der Reinigung 0·12 g. Doch waren jedenfalls noch erhebliche Mengen davon in den Nebenfractionen. β -Estersäure konnte nicht isolirt werden, doch ist die Bildung kleiner Mengen nicht ausgeschlossen.

H. Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters mit Kalilauge.

1·52 g neutraler Methylester wurden mit 50 cm^3 Methylalkohol und 6·1 cm^3 Kalilauge (enthaltend 0·347 g KHO, während nach der Gleichung $C_{12}H_{14}O_6 + KHO = C_{11}H_{11}O_6K + CH_4O$

0·335 g erforderlich waren) $3\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Es krystallisierte wesentlich α -Hemipinmethylestersäure aus, die im Krystallwasser unter 100° , getrocknet bei $116-118^\circ$ schmolz, aber noch mit etwas Neutralester verunreinigt war; nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz sie getrocknet bei 121° . Aus dem Filtrat wurde mittelst Äther ein Gemisch von α -Estersäure und Hemipinsäure ausgezogen.

Ausbeute: 1·27 g α -Estersäure, 0·03 g Neutralester, 0·03 g Hemipinsäure.

I. α -Hemipinmethylestersäure.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht nach den mitgetheilten Versuchen am bequemsten durch Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid. Ausserdem lässt er sich, und zwar ohne merkliche Beimengung des Isomeren, durch Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters und durch Oxydation des Opiansäuremethylesters erhalten. Bei anderen Reactionen entsteht er neben dem Isomeren.

Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung der α -Estersäure Gelbfärbung und milchige Trübung, bleibt jedoch im durchfallenden Licht nahezu durchsichtig und geht fast unverändert durch Papierfilter; im auffallenden Licht erscheinen nicht zu verdünnte Lösungen nahezu undurchsichtig und grün fluorescirend. Die Beschreibung »hellgelbbrauner Niederschlag« meiner ersten Mittheilung ist ungenau. In alkoholischer Lösung entsteht mit Eisenchlorid ebenfalls eine Gelbfärbung (stärker als in Alkohol allein), aber keine Trübung.

Die Elemente der Krystallform sind von Herrn Hofrath v. Lang neu berechnet worden;¹ die Resultate sind:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0\cdot9105 : 1 : 1\cdot0269 \\ \xi &= 112^\circ 27' \\ \eta &= 102 \quad 2 \\ \zeta &= 84 \quad 32 \end{aligned}$$

¹ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 102, II. a, 871 (1893).

Aus der concentrirten methylalkoholischen Lösung durch wenig Wasser gefällt, enthält die Estersäure 1 Molekül Krystallwasser.

0·9668 und 0·4529 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100°
0·0685 und 0·0322 *g* oder 7·09 und 7·11%. Für $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ berechnen sich 6·98%.

Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz enthält häufig etwas mehr Wasser, als der Formel $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ entspricht, wie dies auch bei meinen früheren Analysen¹ der Fall war. Vielleicht ist sie in diesem Fall mit geringen Mengen des Hydrats $C_{11}H_{12}O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ verunreinigt.

0·3391 und 0·5309 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100°
0·0243 und 0·0391 *g* oder 7·17 und 7·37%.

Dass die α -Estersäure beim Erhitzen auf 200° in Hemipinsäureanhydrid übergeht, habe ich bereits früher² mitgetheilt. Die Zersetzung findet in geringem Masse schon bei 100° statt. Als ich 0·8983 *g* wasserfreie Substanz weiter im Wassertrockenschrank auf 100° erhitzte, fand ich nach je zwei Stunden Gewichtsabnahmen von 0·8, 0·5, 0·7 und 0·9 *mg*, zusammen 2·9 *mg* in acht Stunden. Aus diesem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge der zersetzten Substanz zu 21·7 *mg* oder 2·4%. Dass die Gewichtsabnahme wirklich auf die Abspaltung von Methylalkohol bezogen werden darf, ergibt sich aus folgendem Versuch:

Eine kleine Menge bei 121° schmelzender Substanz zeigte nach zehnstündigem Erhitzen auf 100° den Schmelzpunkt 118 bis 120°, nach 35 Stunden 113—126°, nach 187 Stunden 116 bis 143°. Die wässrige Lösung des Rückstandes gab nunmehr mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure. Es hat also theilweise Spaltung in Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol stattgefunden.

Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet die Estersäure geringe Verseifung, wie ich das schon früher bei der Äthylestersäure gefunden habe.³

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 363 (1882).

² Monatshefte für Chemie, 3, 367 (1882).

³ Monatshefte für Chemie, 11, 542 (1890).

Ein Gewichtstheil der Estersäure $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ braucht bei $20\frac{1}{2}^\circ$ 457 Theile Wasser zur Lösung, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

94.7 cm^3 der durch Abkühlung bereiteten, bei $20\frac{1}{2}^\circ$ gesättigten Lösung ($d_4^{20.5} = 0.9986$) gaben 0.1921 g bei 100° getrockneten Rückstand.

Die Löslichkeit in Wasser bei Siedehitze ist ungefähr 1:50.

Das Silbersalz der Estersäure wurde durch dreiviertelstündiges Kochen der Lösung von einem Theil Estersäure in 250 Theilen Wasser mit einem kleinen Überschuss (0.55 Theilen) von Silberoxyd, Abfiltriren des Silberüberschusses und Eindampfen zur Trockene, wobei geringe Graufärbung eintritt, erhalten. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser steigt nicht oder nicht erheblich mit der Temperatur; denn eine concentrirte heisse Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. Wohl aber scheiden sich während des Eindampfens selbst krystallinische Krusten ab.

Das so erhaltene grauweiße Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Durch Alkohol wird die wässrige Lösung getrübt; nach einiger Zeit setzen sich aus mikroskopischen Krystallen bestehende Flocken ab. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ungefähr 215° . Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther lässt sich daraus die α -Hemipinmethylestersäure wiedergewinnen; sie schmolz nach einmaliger Reinigung (durch Fällung der methylalkoholischen Lösung mit Wasser) bei 119 — 121° .

Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel $C_{11}H_{11}AgO_6$.

0.2419 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0.0765 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	—	—
H_{11}	—	—
Ag	31.11%	31.62%
O_6	—	—
	<hr/>	
	347.006	

Wird bei der Darstellung zu lange gekocht, so bilden sich erhebliche Mengen von hemipinsaurem Silber. Bei Anwendung von 4·8 g Estersäure, 1920 cm^3 Wasser, 3 g Ag_2O und dreistündigem Kochen enthielt das Product 33·3% Silber, entsprechend einem Gehalt von 12% neutralem Silberhemipinat; ausserdem konnten dem ungelösten Silberoxyd 0·03 g Hemipinsäure durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther entzogen werden. Etwa 8% der Estersäure waren verseift worden.

K. Zersetzung des α -hemipinmethylestersauren Silbers beim Erhitzen.

Durch Kohlensäurespaltung sollte aus der α -Hemipinmethylestersäure $C_6H_2(COOH)(COOCH_3)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ der Methylester der benachbarten Brenzcatechindimethyläthercarbonsäure entstehen. Frühere Versuche in dieser Richtung¹ blieben erfolglos. Auch beim Erhitzen des α -hemipinmethylestersauren Silbers verläuft die Reaction in anderer Weise.

a) Erhitzen auf 100°.

Bei zehnstündigem Erhitzen auf 100° bleibt das Silbersalz unverändert; denn beim nachfolgenden Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther erhielt man α -Hemipinmethylestersäure, die ohne weitere Reinigung bei 116—118° schmolz.

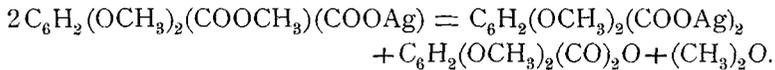
b) Erhitzen auf 130°.

0·5 g Silbersalz wurden zwei Stunden in einem V. Meyer'schen Xylolbad auf die constante Temperatur 130° erhitzt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und ziemlich erschöpfend ausgeäthert. Dabei ging fast alles in Lösung, wodurch die Abwesenheit erheblicher Mengen von metallischem Silber bewiesen ist. Der Ätherrückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die erste Fraction bestand aus α -Hemipinmethylestersäure und wenig Hemipinsäure, welche durch Benzol getrennt wurden. Die Estersäure schmolz getrocknet bei 118—119° und gab mit Eisenchlorid milchige

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

Trübung. Die folgenden Fractionen waren wesentlich Hemipinsäure.

Ausbeute: 0·14 g Estersäure, 0·17 g Hemipinsäure; letztere war im ursprünglichen Reactionsproduct wahrscheinlich als Anhydrid und als Silbersalz vorhanden. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



c) Erhitzen auf 200°.

Bei 200° zersetzt sich das Silbersalz allerdings theilweise unter Kohlensäureabspaltung; allein dabei entsteht statt des erwarteten benachbarten Dimethoxybenzoësäureesters Veratrumsäureester. Der Versuch wurde sowohl bei gewöhnlichem, als auch bei vermindertem Druck ausgeführt.

Als 2·6 g Silbersalz in einer Eprouvette im Wasserstoffstrom erhitzt wurden, trat bei 170° Dunkelfärbung, bei 190° Schmelzen unter Gasentbindung ein. Nun wurde die Temperatur auf 190—200° erhalten. Nach 20 Minuten war die Kohlensäureentwicklung grösstentheils beendet. Nach weiteren 25 Minuten wurde das Erhitzen unterbrochen und das Reactionsproduct mit Alkohol ausgezogen. Nach Zusatz von Wasser krystallisirte aus der alkoholischen Lösung eine bei 141½ bis 143° schmelzende Estersäure, welche mit Eisenchlorid eine Trübung gab und bei der Verseifung in Hemipinsäure überging; letztere wurde durch ihre Reactionen, die Überführung in das Anhydrid und die Metallbestimmung in ihrem Silbersalz (gefunden 48·91%, berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_6$ 49·07%) identificirt. Die Estersäure war daher α -Hemipinäthylester-säure und war jedenfalls durch die Einwirkung des Alkohols auf das im Reactionsproduct enthaltene Hemipinsäureanhydrid gebildet worden. Es gelang übrigens, aus dem Reactionsproduct das Hemipinsäureanhydrid selbst zu isoliren, als bei einem zweiten Versuch nicht mit Alkohol, sondern mit Benzol ausgekocht wurde; das Anhydrid krystallisirte beim Concentriren der Lösung zuerst aus.

Die trübe, von der Estersäure abfiltrirte weingeistige Lösung wurde verdampft und mit Kalilauge verseift. Das

erhaltene Säuregemisch wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Hemipinsäure und eine in Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt $177-178\frac{1}{2}$, also Veratrumsäure, zerlegt. Um den Nachweis zu führen, dass wirklich Veratrumsäure und nicht etwa die andere, bisher unbekannte Carbonsäure des Brenzcatechindimethyläthers vorlag, wurde sie mit Kali verschmolzen. Neben unzersetzter Veratrumsäure wurde Protocatechusäure erhalten. Letztere schmolz nach wiederholtem Auskochen mit Benzol bei 188 bis 191° , gab die bekannten Reactionen der Protocatechusäure mit Eisenchlorid und Natriumcarbonat, ferner mit Bleiacetat einen in Essigsäure löslichen Niederschlag und reducirte ammoniakalische Silberlösung (schon in der Kälte), aber nicht Fehling'sche Lösung. Nach dem Auflösen in Wasser und Verdunsten zeigte die Säure den der Protocatechusäure zukommenden Krystallwassergehalt.

$0\cdot0539$ g Substanz verloren bei 100° $0\cdot0058$ g Wasser oder $10\cdot8\%$ (berechnet für $C_7H_6O_4\cdot H_2O$ $10\cdot47\%$).

Brenzcatechin-*o*-Carbonsäure, welche eine blaue Eisenreaction gibt, war nicht gebildet worden. Brenzcatechin, welches aus dieser durch Kohlensäureabspaltung hätte entstehen können, war ebenfalls nicht nachweisbar; denn auch die unreinen Fractionen aus den Benzolauszügen reducirten Fehling'sche Lösung nicht.

Die Zersetzung im Vacuum bei 200° wurde in einem Fractionirkölbchen mit Vorlage ausgeführt; der Druck war 21 mm. Als die Temperatur des Ölbades 170° erreicht hatte, zeigte sich ein Sublimat; als die Temperatur des Bades zehn Minuten auf 200° gehalten worden war, begann ein fast farbloses, beim Erkalten vollständig erstarrendes Öl überzudestilliren, während der Inhalt des Kölbchens stark schäumte. Nach weiteren 32 Minuten hörte das Schäumen auf; das Erhitzen wurde dann unterbrochen.

Das Destillat wurde mit weingeistiger Kalilauge verseift und die erhaltene Säure aus Wasser umkrystallisirt. Es wurden erhalten Veratrumsäure (Schmelzpunkt $176-178^\circ$), wenig

Hemipinsäure und geringe Mengen niedrig schmelzender Gemische.

Um die Überführung der Veratrumsäure in Protocatechusäure mittelst einer Reaction auszuführen, die dem Verdacht einer Umlagerung noch weniger ausgesetzt ist als die Kalischmelze, habe ich eine Probe mit einem Überschuss von Phosphorpentachlorid in einer Eprouvette erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser behandelt; ausser unveränderter Veratrumsäure wurde eine bei 151—183° schmelzende Säure mit grüner Eisenreaction erhalten, also wohl Protocatechusäure, die noch mit Veratrumsäure oder Vanillinsäuren verunreinigt war.

Die niedrig schmelzenden Gemische (0·06 g, Schmelzpunkt 120—150°) wurden ebenso mit Phosphorpentachlorid behandelt. Dabei wurde eine Säure mit blauer Eisenreaction erhalten, die aber nicht Brenzcatechin-*o*-Carbonsäure gewesen sein kann. Denn beim Erhitzen am Sandbad verschwand die blaue Eisenreaction allmählig, ohne in eine grüne überzugehen, wie es bei der genannten Säure in Folge Bildung von Brenzcatechin hätte eintreten müssen. Wahrscheinlich bestanden die nicht entwirrten Gemische ebenfalls aus Veratrumsäure und Hemipinsäure; letztere lieferte mit Phosphorpentachlorid¹ Methylnorhemipinsäure (blaue Eisenreaction), die dann beim Erhitzen in *i*-Vanillinsäure überging.

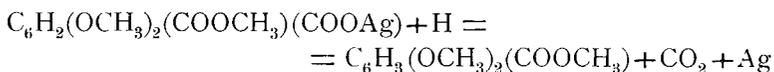
Dem Destillationsrückstande liessen sich durch (nicht erschöpfendes) Behandeln mit Äther und Kalilauge geringe Mengen Neutralester (der Veratrumsäure und einer Säure mit schmutzigvioletter Eisenreaction) und Hemipinsäure, die wahrscheinlich als Anhydrid, vielleicht auch zum kleinen Theile als Silbersalz vorhanden war, entziehen. Dann wurde er mit Benzol ausgekocht, wobei metallisches Silber und unreines hemipinsaures Silber ungelöst blieben; der Abdampfrückstand der Benzollösung gab an Kalilauge Hemipinsäure ab, während ein amorpher, in Wasser, Kali und Äther unlöslicher Körper zurückblieb.

¹ Vergl. Freund und Horst, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 333 (1894).

Ausbeute aus 2·1 g Silbersalz: 0·29 g Veratrumsäure, 0·25 g Hemipinsäure, 0·16 g amorphe Producte.

Die bei diesen Versuchen erhaltene Veratrumsäure gibt mit sehr verdünntem Eisenchlorid in wässriger Lösung eine Gelbfärbung. Da dies in der Literatur nicht angegeben ist (man legt ja auf gelbe Eisenreactionen überhaupt keinen Werth), habe ich mich davon überzeugt, dass auch Veratrumsäure aus Methylquercetin, die ich Herrn Dr. J. Herzig verdanke, die gleiche Reaction gibt. Die Probe wurde vorher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und schmolz dann bei $177\frac{1}{2}$ — 179° .

Die Zersetzung des α -hemipinmethylestersäuren Silbers verläuft also bei 200° zum Theil wie bei 130° ;¹ ein anderer Theil geht nach der Gleichung



unter gleichzeitiger Umlagerung in Veratrumsäureester über, wobei der Wasserstoff auf Kosten eines Theiles der Substanz unter Bildung amorpher Nebenproducte geliefert wird. Die Bildung des Veratrumsäureesters bietet keinen genügenden Grund, der α -Hemipinmethylestersäure eine andere Structurformel zuzuschreiben, da die Annahme einer Umlagerung keineswegs unwahrscheinlich ist. Man braucht dabei gar nicht an die bekannte Umlagerung des salicylsäuren Kali in basisch *p*-oxybenzoësaures Salz bei 210° zu denken. Es genügt im vorliegenden Fall, eine Wanderung des Methyls unter gleichzeitiger Abspaltung des früher esterificirten Carboxyls anzunehmen. Dass das Methyl bei hoher Temperatur sehr lose gebunden ist, geht aus der Zersetzung bei 130° hervor. Wenn aber das Methyl nicht mehr haftet, ist dann jedenfalls die Abspaltung des mittelständigen Carboxyls zu erwarten.

¹ Nur scheint auch das Silberhemipinat zum Theil in Hemipinsäureanhydrid überzugehen, da letzteres überwiegt. Die bei noch höherer Temperatur (230°) ausgeführte Destillation des β -estersäuren Silbers gab sehr wenig Silberhemipinat.

Übrigens wandert ja sogar das fester gebundene Methylmethoxylierter aromatischer Säuren bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze theilweise an das Carboxyl, wie aus den Arbeiten von Goldschmiedt und Herzig,¹ Heinisch² und Arnstein³ hervorgeht; die Kalksalze der Anissäure und Veratrumsäure liefern die Methylester dieser Säuren neben Salicylsäure und Phenol, beziehungsweise Guajacol und Brenzcatechin. Unter Berücksichtigung des Verhaltens des veratrumsauren Kalkes könnte man sogar annehmen, dass beim Erhitzen des α -hemipinmethylestersauren Silbers zuerst die Gruppe COOCH_3 durch Wasserstoff ersetzt werde, so dass veratrumsaures Silber entstünde, welches dann erst unter Bildung des Methylesters weiter zersetzt würde. Dass in dem Reactionsproduct keine irgend erheblichen Mengen von Körpern mit freiem Phenolhydroxyl vorkommen, spricht nicht gegen diese Auffassung, da das Methyl unter Anderem auch von der nebenhergehenden Bildung von Hemipinsäureanhydrid und hemipinsaurem Silber geliefert werden könnte; übrigens hat auch Heinisch verhältnissmässig wenig Guajacol und Brenzcatechin erhalten, und die Reaction verläuft ja überhaupt nicht glatt. Gegen diese Auffassung lässt sich indess geltend machen, dass der neutrale Hemipinsäuremethylester bei etwas höherer Temperatur unzersetzt destillirt.

L. β -Hemipinmethylestersäure.

Die β -Estersäure wird am besten durch nicht zu lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure dargestellt (vergleiche die im Folgenden mitgetheilte Darstellung der β -Äthylestersäure, welche gute Ausbeute gab). Neben α -Estersäure entsteht sie auch bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf saures Kaliumhemipinat, vielleicht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Aus Gemischen der beiden Estersäuren krystallisirte nach dem Lösen in Benzol gewöhnlich zuerst β -Estersäure aus; aus

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 126 (1882).

² Monatshefte für Chemie, 14, 455 (1893); vergl. auch 15, 235 (1894).

³ Monatshefte für Chemie, 15, 295 (1894).

der kalischen Lösung wurde durch Salzsäure (offenbar je nach den Mengenverhältnissen) bald die eine, bald die andere Ester-säure zuerst ausgefällt.

Den früher¹ gemachten Angaben über die Substanz ist Folgendes hinzuzufügen:

In wässriger Lösung gibt sie mit sehr verdünnter Eisen-chloridlösung keine Reaction (auch keine Gelbfärbung). In alko-holischer Lösung entsteht nur die gleiche Gelbfärbung, wie sie der verwendete Alkohol gibt.

Das früher angegebene Axenverhältniss hat richtig zu lauten:²

$$a : b : c = 0.6248 : 1 : 0.5336.$$

Aus Wasser krystallisirt die β -Estersäure in centimeter-langen Prismen, welche ebenso wie die aus Äther erhaltenen Krystalle wasserfrei sind. Ein Theil Substanz braucht bei 23° 155 Theile Wasser zur Lösung.

50 *cm*³ bei 23° gesättigte Lösung ($d_4^{23} = 0.9993$) gaben 0.3199 *g* bei 100° getrockneten Rückstand.

Ein Theil Substanz braucht weniger als 50 Theile heisses Wasser zur Lösung.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Kochen von einem Theil Estersäure mit ungefähr 90 Theilen Wasser und 0.54 Theilen Silberoxyd, bis die Lösung nicht mehr deutlich sauer reagierte; dabei bildeten sich weisse Krusten, woraus hervorgeht, dass die Wassermenge zweckmässig etwas grösser zu wählen ist. Durch Eindampfen des Filtrates wurde das Salz in Form grauer Krusten erhalten, deren Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur nicht zunimmt.

M. Zersetzung des β -hemipinmethylestersäuren Silbers beim Erhitzen.

3.32 *g* Silbersalz wurden unter einem Druck von 21 *mm* im Ölbad auf ungefähr 230° erhitzt. Während des Anheizens

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 365 (1882).

² v. Lang, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 102, II. a, 872 (1893).

zeigte sich ein Sublimat. Als die Temperatur einige Minuten auf 230° erhalten worden war, schmolz der Inhalt des Fractionirkölbchens, und es destillierte ein farbloses, später krystallisirendes Öl über. Nach 18 Minuten war die Zersetzung beendet.

Das Destillat schmolz grösstentheils bei $50-55^{\circ}$, vollständig erst bei ungefähr 100° und lieferte beim Verseifen ein Säuregemisch, welches zu mehr als 70% aus Veratrumsäure (Schmelzpunkt $177-179^{\circ}$, mit Eisenchlorid Gelbfärbung) bestand. Der Rest war Hemipinsäure; letztere ist wahrscheinlich als Anhydrid übergegangen, wie aus dem Schmelzpunkt des Destillates hervorgeht.

Die Veratrumsäure wurde zur Sicherung ihrer Identität durch die Kalischmelze in Protocatechusäure übergeführt. Letztere schmolz bei $192\frac{1}{2}-194^{\circ}$ unter Zersetzung,¹ gab die bekannte grüne, mit Natriumcarbonat in blau und roth übergehende Eisenreaction, reducirte ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte und gab mit Bleiacetat einen in Essigsäure löslichen Niederschlag; die Lösung des neutralen Ammonsalzes gab mit Eisenvitriollösung Violettfärbung. Durch Benzol konnte der rohen Säure kein Brenzcatechin entzogen werden. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure enthielt ein Molekül Krystallwasser.

0.1366 g Substanz verloren bei 100° 0.0142 g Wasser oder 10.40% (berechnet für $C_7H_6O_4 \cdot H_2O$ 10.47%).

Auch durch anhaltendes Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wurde aus der Veratrumsäure neben in Wasser schwer löslichen Säuregemischen mit gelber Eisenreaction (Schmelzpunkte $148-188^{\circ}$, $177-196^{\circ}$ und $193-210^{\circ}$, wahrscheinlich Gemische von Veratrumsäure und Vanillinsäuren) eine Säure erhalten, welche mit Eisenchlorid und Soda, Bleiacetat und Essigsäure und ammoniakalischer Silberlösung die Reactionen der Protocatechusäure gab und Fehling'sche Lösung nicht reducirte, daher frei von Brenzcatechin war.

¹ Dass Protocatechusäure unter Gasentwicklung schmilzt, scheint in der Literatur nicht erwähnt zu sein; ich habe mich daher überzeugt, dass käufliche Protocatechusäure von Kahlbäum sich ebenso verhält.

Der Destillationsrückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieb metallisches Silber und eine geringe Menge des Silbersalzes einer Säure, die mit Eisenchlorid eine schmutzige Färbung und Trübung gab; die Trennung geschah durch Schütteln mit Äther und verdünnter Schwefelsäure. Die Benzollösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei erhebliche Mengen Hemipinsäure in Lösung gingen, die in der Benzollösung jedenfalls als Anhydrid vorhanden waren. Im Benzol blieben dann noch harzige Substanzen.

Ausbeute: 0·58 g Veratrumsäure, 0·57 g Hemipinsäure, 0·31 g Harze. Die Veratrumsäure war als Ester, die Hemipinsäure mindestens ganz überwiegend als Anhydrid vorhanden.

Die Bildung der Veratrumsäure steht mit der angenommenen Formel der β -Estersäure $C_6H_2(COOCH_3)(COOH)(OCH_3) \cdot (OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4) im Einklang. Ein Beweis für ihre Richtigkeit ist dadurch jedoch nicht geliefert, da ja die Zersetzung der isomeren α -Säure genau ebenso verläuft.

III. Äthylester der Hemipinsäure.

Ich habe früher¹ Hemipinäthylestersäure auf verschiedenen Wegen dargestellt. Die dort gemachten Angaben bedürfen jedoch einer Richtigstellung. Man erhält nämlich auch in der Äthylreihe nicht eine, sondern zwei isomere Estersäuren, deren Schmelzpunkte aber nur um 3° auseinanderliegen, während die Differenz in der Methylreihe 16° beträgt. Die beiden Äthylestersäuren unterscheiden sich wie die entsprechenden Methylverbindungen durch die Eisenreaction. Zwar war mir schon früher aufgefallen, dass viele Fractionen die Eisenreaction sehr hartnäckig festhielten; der Umstand, dass die Estersäure durch Wasser leicht zum kleinen Theil verseift wird,² schien dies aber genügend zu erklären. Der Umstand, dass beim Reinigen der Schmelzpunkt bisweilen sank, statt zu steigen, ist natürlich darauf zurückzuführen, dass gleich hoch schmelzende

¹ Monatshefte für Chemie, 11, 538 (1890).

² L. c. S. 542.

Fractionen, welche die isomeren Estersäuren enthielten, vereinigt wurden.

Die reine α -Estersäure habe ich nunmehr durch Oxydation des Opiansäureäthylesters dargestellt, die β -Säure durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Hemipinsäure. Da bei meinen früheren Versuchen gleich hoch schmelzende Fractionen verschiedener Darstellung zur Reinigung vereinigt wurden, kann aus ihnen nicht geschlossen werden, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid und bei der Verseifung des neutralen Hemipinsäureesters β -Hemipinäthylestersäure entsteht; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass ebenso wie in der Methylreihe bei der Esterificirung des Anhydrids ganz überwiegend, bei der Verseifung des Neutralesters ausschliesslich α -Estersäure entsteht. Dass aus Hemipinsäureanhydrid α -Estersäure entsteht, geht aus der mitgetheilten Krystallmessung¹ einer auf diesem Wege erhaltenen Substanz hervor. Die durch Verseifung des Neutralesters erhaltene Estersäure wurde, so lange sie für sich allein umkrystallisirt wurde, nie anders als mit Krystallwasser erhalten, was entschieden auf α -Säure hindeutet.

A. α -Hemipinäthylestersäure.

Behufs Oxydation des Opiansäureäthylesters² wurde ein Liter Wasser auf ungefähr 85° erhitzt, die Lösung von 5 g Ester in 15 cm^3 Methylalkohol unter Umrühren hinzugegossen, wobei der Ester grösstentheils gelöst blieb, während ein Theil sich in Form von Öltröpfen ausschied, und das Gemisch mit einer heissen Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 100 cm^3 Wasser versetzt. In kurzer Zeit trat völlige Entfärbung ein. Dann wurde das Mangandioxydhydrat, welches nur wenig organische Substanz enthielt, abfiltrirt. Das neutrale Filtrat wurde auf ein ganz kleines Volum eingedampft und dann mit Salzsäure gefällt; die Mutterlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die Fällung (4.6 g) war nahezu reine α -Hemipinmethyl-estersäure. Zur Reinigung dient am besten Benzol. Bei zwei-

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 369 (1882).

² Monatshefte für Chemie, 14, 312 (1893).

maligem Umkrystallisiren wurden nur 0·12 g unreine Fractionen neben 4 g bei 144—145° schmelzender Substanz gewonnen.

Die durch Ätherausschüttelung gewonnene organische Substanz (0·24 g) gab beim Umkrystallisiren eine Spur Opian-säureester, zwei Fractionen (Schmelzpunkte 123—136° und 140—142°) ohne deutliche Eisenreaction und Hemipinsäure.

Ausbeute: 4 g reine und 0·08 g unreine α -Estersäure, 0·23 g Säuren ohne deutliche Eisenreaction, 0·1 g Hemipinsäure.

Die Säuren ohne deutliche Eisenreaction konnten durch Umkrystallisiren aus Benzol in 0·1 g Opiansäure und 0·06 g unreine α -Estersäure (Schmelzpunkt 131—137°, gibt die der α -Estersäure eigenthümliche Eisenreaction) zerlegt werden, während 0·03 g Mischfractionen übrig blieben. β -Estersäure ist also wahrscheinlich überhaupt nicht, höchstens aber in ganz geringer Menge gebildet worden. Die Opiansäure schmolz bei 143—145°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde sie in Wasser unlöslich und schmolz dann bei 200—215° (Bildung von Opiansäureanhydrid); der durch einstündiges Erwärmen der überhitzten Substanz mit Wasser bereitete Auszug gab keine Hemipinsäurereactionen, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn eine Hemipinestersäure beigemengt gewesen wäre (denn diese wäre beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid übergegangen).

Am bequemsten wird sich die α -Estersäure wohl aus Hemipinsäureanhydrid darstellen lassen.

Die erhaltene α -Hemipinäthylestersäure krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur in Drusen, die zum Theil aus wohlausgebildeten Säulen bestehen, aus warmem Äther in Säulen oder Blättchen und schmilzt, wenn das Bad nicht zu langsam angeheizt wird, bei 144—145°, gleichgiltig, ob die Substanz direct oder nach viertelstündigem Trocknen bei 100° verwendet wird; bei sehr langsamem Anheizen ist der Schmelzpunkt wegen eintretender Zersetzung etwas niedriger (141—144°).

Herr Dr. Philipp Heberdey hatte die Güte, die Krystalle in dem unter der Leitung des Herrn Prof. Schrauf stehenden

mineralogischen Museum der Universität zu untersuchen. Über die beim Umkrystallisiren aus Äther erhaltenen Krystalle theilte er mir Folgendes mit:

»Krystalle beiderseits ausgebildet, die einzelnen Flächen meist gekrümmt.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b . c = 1.461 : 1 : 1.122$$

$$\eta = 101^{\circ} 17'.$$

Vorkommende Flächen sind (001), (100), (122), ($12\bar{2}$).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Gemessen	Gerechnet
001 : 100	78° 43'	78° 43'
001 : 122	49 43	49 43
100 : 122	68 24	68 22
122 : $12\bar{2}$	87 36	87 36

Die Krystalle stimmen nicht mit den von v. Lang¹ gemessenen[«].

Die durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen Krystalle dagegen hat Herr Dr. Heberdey als mit den von v. Lang gemessenen ungefähr übereinstimmend befunden.

Die chemische Identität der beiden von Dr. Heberdey gemessenen Proben ist unzweifelhaft; denn sie wurden in folgender Weise erhalten. Die aus Opiansäureester dargestellte und aus Benzol bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirte Substanz wurde aus Äther umkrystallisirt; die vier erhaltenen Fractionen gaben in gleicher Weise die Eisenreaction und schmolzen bei 144—145°, 143—145½°, 144 bis 145½° und 142—144°. Die erste Fraction bildete die zum erstenmale von Herrn Dr. Heberdey gemessene Probe. Die zweite Fraction wurde in Benzol gelöst und verdunsten gelassen. Die drei erhaltenen Fractionen schmolzen bei 144½ bis 145°, 142½—144½° und 142—145°. Die erste dieser drei Fractionen bildet jene Probe, welche Herr Dr. Heberdey als

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 369 (1882): Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 102, II. a., 873 (1893).

krystallographisch identisch mit der von Prof. v. Lang gemessenen Estersäure erkannt hat.

Sowohl die messbaren Krystalle aus Äther, als auch die durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen (und ebenso eine aus warmer Benzollösung auskrystallisirte Probe) erwiesen sich beim Trocknen als wasserfrei. An der von Herrn Hofrath v. Lang gemessenen, aus Essigäther krystallisirten Probe war seinerzeit keine Wasserbestimmung gemacht worden; ob diese Messung sich auch auf wasserfreie Substanz bezieht, ist zweifelhaft, umsomehr, als die gleiche Form auch an einer durch Wasser aus Alkohol abgeschiedenen und daher wahrscheinlich wasserhältigen Krystallisation (siehe Abschnitt *C*) beobachtet wurde. Dass der Krystallwassergehalt die Form un geändert lassen kann, hat Beckenkamp¹ an der Cholsäure nachgewiesen.

Jedenfalls kommen aber beide Krystallformen der α -Hemi-pinäthylestersäure an der wasserfreien Substanz vor und können daher nicht durch verschiedenen Wassergehalt erklärt werden; es liegt Dimorphie der wasserfreien Substanz vor. Dass beide Proben denselben Schmelzpunkt haben, kommt vielleicht daher, dass die labile Form während des Anheizens bei der Schmelzpunktsbestimmung in die stabile übergeht.

In der That haben auch Schmelzpunktsbestimmungen Anhaltspunkte für die Existenz einer labilen Modification geliefert. Zwei aus Benzol auskrystallisirte reine Fractionen zeigten nämlich die Schmelzpunkte 125—129° und 116 bis 128°; nach eintägigem Liegen schmolz aber erstere bei 141 bis 144°, während die zweite durch blosses Verreiben denselben Schmelzpunkt erlangte. Die Schmelzpunkte 141—144° wurden bei langsamem Anheizen beobachtet. Dass die niedrigeren Schmelzpunkte durch das Vorhandensein einer labilen Modification bedingt waren, geht aus der Art, wie die Umwandlung in die hochschmelzende Substanz erfolgte, hervor.

Ob eine der beiden Krystallformen der durch die Schmelzpunktsbestimmungen angedeuteten labilen Modification zukommt und eventuell welche, ist unbekannt. Der Umstand,

¹ Zeitschrift für Krystallographie, 12, 168 (1887).

dass Fractionen aus benzolischer Lösung Schmelzpunktsanomalien zeigten, scheint darauf hinzudeuten, dass die von v. Lang gemessenen Krystalle die labilen sind. Bei den homologen Propylestersäuren sind beide Modificationen viel beständiger, wie später erwähnt werden wird.

Aus Wasser krystallisirt die Estersäure in langen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, welche direct in das Capillarrohr gebracht bei $139-143^{\circ}$, nach dem Trocknen aber bei $144\frac{1}{2}-145^{\circ}$ schmolzen. Das Krystallwasser entweicht im Vacuumexsiccator langsam, aber vollständig.

0·2312 g lufttrockene Substanz verloren nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator 0·0153 g Wasser. Viertelstündiges Trocknen bei 100° änderte das Gewicht nicht mehr.

	Berechnet	Gefunden
$C_{12}H_{14}O_6$	—	—
H_2O	6·62%	6·62%
	<u>272·087</u>	

Dass die Substanz bei der Fällung der alkoholischen Lösung durch Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisiren kann, geht aus einer früher veröffentlichten¹ Analyse hervor, da die Natur der damals erhaltenen Estersäure durch die Krystallmessung sichergestellt ist. Von den zahlreichen Wasserbestimmungen, welche ich in meiner letzten Mittheilung über Hemipinäthylestersäure erwähnt habe, lassen sich nur zwei mit Sicherheit der α -Säure zuschreiben; die meisten Bestimmungen sind nicht verwerthbar, da bei den betreffenden Proben entweder der Schmelzpunkt nicht genügend genau stimmte oder die Eisenreaction nicht geprüft worden war. Die zwei brauchbaren Wasserbestimmungen sind:

- I. 0·3651 g Substanz (aus neutralem Hemipinsäuremylester mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, aus alko-

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 370 (1882).

holischer Lösung durch Wasser gefällt, Schmelzpunkt 144—145°, mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung) verloren bei 100° 0·0253 g oder 6·93%.

- II. 0·4620 g Substanz (aus neutralem Ester, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, Schmelzpunkt 142—144°, Eisenreaction wie oben) verloren bei 100° 0·0328 g oder 7·10%.

Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man also die Substanz mit 1 oder 1½ Molekülen Krystallwasser.

Dass die Substanz aus Äther nicht bloß wasserfrei, sondern auch mit einem Molekül Wasser krystallisiren kann, wird durch folgende Bestimmung wahrscheinlich gemacht.

0·0739 g aus dem Neutralester gewonnene und aus Äther krystallisirte Substanz verloren bei 100° 0·0050 g oder 6·77%.

Die wässrige Lösung der α -Hemipinäthylestersäure gibt mit Eisenchlorid dieselbe Reaction wie die α -Methylestersäure (Gelbfärbung und milchige Trübung).

Die Löslichkeit in siedendem Wasser liegt zwischen 1 : 40 und 1 : 60 (wahrscheinlich näher dem ersteren Werth); eine Lösung 1 : 700 krystallisirt noch bei niedrigen Zimmertemperaturen. Beim längeren Erhitzen mit Wasser tritt spurenweise Verseifung ein; die beim Umkrystallisiren von ¼ g aus Wasser erhaltene letzte Fraction (einige Milligramm) gab die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid und Bleiacetat.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_6$.

0·1966 g aus Äther krystallisirte wasserfreie Substanz, welche bei viertelstündigem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust erlitten hatte, gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4077 g CO_2 und 0·0979 g H_2O .

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
C_{12} 144·036	56·69%	56·57%
H_{14} 14·045	5·53	5·55
O_6 96·000	—	—
	<u>254·081</u>	

Wegen der Bildung aus Opiansäureester kommt ihr die Formel $C_6H_2(COOH)(COOC_2H_5)(OCH_3)(OCH_3)$ (1:2:3:4) zu.

Dass die α -Estersäure mit Eisenreaction (Schmelzpunkt 145°) von der früher beschriebenen β -Estersäure ohne Eisenreaction (Schmelzpunkt 148°) verschieden ist, wurde dadurch bewiesen, dass ein durch Verreiben gleicher Gewichtstheile der reinen Substanzen hergestelltes Gemisch bei $118-121^\circ$ schmolz. Es zeigte deutlich die Eisenreaction der α -Säure; der Schmelzpunkt blieb auch nach längerem Erhitzen auf 100° unverändert.

Die α -Estersäure geht wie alle untersuchten Estersäuren der Hemipinsäure beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid über. Als 0.06 g Substanz auf einem lose bedeckten Uhrglas in einem V. Meyer'schen, mit Xylol beschickten Trockenschrank auf 130° erhitzt wurden, trat nach $4\frac{1}{2}$ Stunden theilweises, nach $5\frac{1}{4}$ Stunden völliges Schmelzen ein; nach 8 Stunden war der Inhalt des Uhrglases wieder fest. Der Schmelzpunkt wird eben durch das allmählig sich bildende Hemipinsäureanhydrid immer mehr herabgedrückt, bis er unter 130° liegt; bei fortgesetztem Erhitzen steigt er wieder, da immer weniger Estersäure das nunmehr überwiegende Anhydrid verunreinigt. Als der Versuch unterbrochen wurde, schmolz der Rückstand bei 155 bis 165° und gab nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid und Bleiacetat.

Diese unter dem Schmelzpunkt eintretende Zersetzung erklärt, warum der Schmelzpunkt der Estersäure bei sehr langsamem Anheizen etwas tiefer gefunden wird. Einmal im Capillarrohr geschmolzene und dann wieder erstarrte Proben zeigen selbst nach längerem Liegen tiefere unscharfe Schmelzpunkte ($125-137^\circ$), was ebenfalls durch die eingetretene Zersetzung zu erklären ist. Diese Erklärung bezieht sich natürlich auch auf die Beobachtungen von Schmidt und Schilbach¹ über den Schmelzpunkt der Hemipinäthylestersäure aus dem Anhydrid. Nur der nach längerem Trocknen bei 100° gefundene Schmelzpunkt 132.5 , den ich übrigens nicht bestätigen konnte,²

¹ Archiv der Pharmacie, 225, 176 (1887).

² Monatshefte für Chemie, 11, 542 (1890).

bleibt unerklärlich. Trocknen bei 100° ändert auch den Schmelzpunkt der aus Opiansäureester dargestellten Substanz nicht.

Bei Zimmertemperatur ist die Estersäure gegen verseifende Mittel von bemerkenswerther Beständigkeit. In einer kalt bereiteten Lösung von 0.5 g Substanz in 20 cm^3 Wasser und 2.9 cm^3 Kalilauge (enthaltend 0.166 g KHO, also für 1 Molekül $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ungefähr $1\frac{1}{2}$ Moleküle KHO) konnte nach dreitägigem Stehen Hemipinsäure überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; es konnten höchstens einige Milligramme gebildet worden sein. Als die kalt bereitete Lösung von 0.38 g Substanz in 10 cm^3 Kalilauge, welche 0.57 g KHO enthielten (für 1 Molekül $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ungefähr 7 Moleküle KHO), 7 Tage stehen gelassen worden war, wurden durch Ansäuern, Umkrystallisieren der Fällung mit Benzol und Ausäthern des sauren Filtrates noch 0.14 g unveränderte Estersäure neben 0.20 g Hemipinsäure gewonnen.

Gegen verdünnte Salzsäure ist die Substanz noch beständiger. 0.5 g wurden mit 250 cm^3 Wasser übergossen und allmählich 4 cm^3 Kalilauge (enthaltend 0.229 g KOH) zugesetzt. Erst nach 2 Tagen war völlige Lösung eingetreten. Nunmehr wurden 20 cm^3 rauchende Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) hinzugefügt. Bald begann die Estersäure in Nadeln auszukrystallisieren. Nach $4\frac{1}{2}$ Tagen wurde abfiltrirt. Die Krystallisation war reine α -Estersäure (0.42 g krystallwasserhaltig). Die Mutterlauge gab an Äther 0.11 g nicht ganz reine α -Estersäure ab, in der aber Hemipinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte; es konnten höchstens 10 mg gebildet worden sein.

B. β -Hemipinäthylestersäure.

Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure. Eine gute Ausbeute wurde durch folgendes, vielleicht noch verbesserungsfähiges Verfahren erzielt.

In die Lösung von 5 g Hemipinsäure in 50 cm^3 absolutem Alkohol wurde $1\frac{1}{4}$ Stunden bei Siedehitze Chlorwasserstoffgas

eingeleitet, die Lösung über Nacht stehen gelassen, dann ohne vorhergehendes Eindampfen mit Wasser gefällt. Es krystallisirten 1.73 g nahezu reine β -Estersäure aus. Das Filtrat wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einprocentiger Kalilauge und Äther geschüttelt. In den Äther gingen 0.22 g neutraler Hemipinsäureäthylester, den ich bereits früher¹ beschrieben habe. Die kalische Lösung schied nach dem Ansäuern ein Gemisch von β -Estersäure und (wahrscheinlich) α -Estersäure aus und gab hierauf an Äther ein Gemisch von Hemipinsäure mit wenig Estersäuren ab. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden aus diesen beiden Gemischen 1.82 g β -Estersäure, 0.65 g zwischen 119° und 130° schmelzende Fractionen (wahrscheinlich hauptsächlich die beiden Estersäuren enthaltend) und 0.53 g Hemipinsäure gewonnen.

Für 100 Theile angewandter Hemipinsäure wurden im Ganzen erhalten: 71 Theile β -Estersäure, 13 Theile Mischfractionen, 4 Theile Neutralester und 11 Theile Hemipinsäure.

Die Mischfractionen habe ich nicht weiter untersucht. Da aber die Reaction geradeso verläuft wie die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Hemipinsäure, darf angenommen werden, dass sie α -Estersäure enthielten und dass die Menge der α -Säure bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff und Eindampfen des Reactionsproductes zunehmen würde. Anderson,² der zuerst mittelst Chlorwasserstoff Hemipinäthylestersäure darstellte, hat wohl ein Gemisch in Händen gehabt.

Ein Vergleich der Resultate mit den bei der Darstellung der β -Methylestersäure erzielten³ macht es wahrscheinlich, dass die günstigste Dauer des Chlorwasserstoffeinleitens zwischen 1 $\frac{1}{4}$ und 2 Stunden liegt, da bei 1 $\frac{1}{4}$ Stunden eine erhebliche Menge Hemipinsäure noch nicht esterificirt, bei 2 Stunden dagegen die Bildung des Neutralesters zu weit vorgeschritten war.

¹ Monatshefte für Chemie, *II*, 539 (1890).

² Annalen der Chemie und Pharmacie, *86*, 195 (1853).

³ Abschnitt II. *D.* dieser Mittheilung.

Die reine β -Hemipinäthylestersäure gibt, wie ich bereits früher mitgetheilt habe,¹ mit sehr verdünntem Eisenchlorid weder eine Trübung, noch eine Gelbfärbung. Zur Reinigung ziehe ich jetzt Umkrystallisiren aus Benzol vor. Auch aus warmem Äther krystallisirt sie gut. Aus alkoholischer Lösung schied sie sich nach Zusatz von so viel Wasser, dass kaum eine Trübung entstand, in mehrere Centimeter langen flachen Nadeln ab.

Zur Lösung von 1 Theil Substanz sind weniger als 40 Theile siedendes und weniger als 540 Theile Wasser von Zimmertemperatur erforderlich. Die β -Äthylestersäure ist also löslicher als die α -Säure; in der Methylreihe zeigte sich dasselbe, wie aus den Löslichkeitsbestimmungen² hervorgeht. Dass längeres Kochen der β -Säure mit Wasser geringe Verseifung bewirkt, habe ich schon früher mitgetheilt. Die Verseifung scheint langsamer vor sich zu gehen als bei der α -Säure; denn beim Umkrystallisiren von $\frac{1}{4}$ g aus Wasser konnte in den letzten Mutterlaugen Hemipinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Estersäure krystallisirt sowohl aus Wasser, als aus Äther (beim Abkühlen und beim Verdunsten), sowie bei der Abscheidung aus alkoholischer Lösung durch Wasser ohne Krystallwasser. Die in meiner früheren Arbeit erwähnten Krystallwasserbestimmungen waren jedenfalls zum grossen Theil mit der isomeren α -Säure gemacht, deren Verschiedenheit von der β -Säure damals nicht erkannt war. Mit Sicherheit lassen sich nur zwei von den Bestimmungen der β -Säure zuschreiben, da von den verwendeten Proben constatirt worden war, dass sie keine Eisenreaction gaben. Die eine schmolz bei $146\cdot5$ bis $148\cdot3^\circ$ und war mit Chlorwasserstoff dargestellt, die andere schmolz bei 146 — 147° und stammte aus Gemischen von verschiedenen Darstellungen; beide waren aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz zum langsamen Auskrystallisiren gebracht worden und waren wasserfrei. Die β -Estersäure scheint daher wenigstens in reinem Zustand nicht mit Krystallwasser zu krystallisiren.

¹ Monatshefte für Chemie, II, 541 (1890).

² Abschnitt I und L dieser Mittheilung.

Durch Verdunsten der ätherischen Lösung bei Zimmertemperatur erhält man grosse Krystalle, welche wasserfrei sind. Ihre Messung verdanke ich abermals Herrn Dr. Heberdey, der mir hierüber Folgendes mittheilt:

»Krystalle sehr gut ausgebildet, die einzelnen Flächen gute Signale gebend.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0.4972 : 1 : 0.3699$$

$$A = 117^{\circ}54'$$

$$B = 93 \quad 25$$

$$C = 89 \quad 20$$

Vorkommende Flächen: (001), (010), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Gemessen	Gerechnet
001 : 010	86°29'	86°35'
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	47 58	48 0
110 : 010	64 57	64 57
$\bar{1}\bar{1}0$: 001	66 1	66 1
110 : 001	63 24	63 24
$\bar{1}\bar{1}0$: $0\bar{1}0$	67 3	67 3 «.

Der Schmelzpunkt der reinsten Proben lag bei $147\frac{1}{2}$ bis 149° ; bei sehr langsamem Anheizen des Bades wird er in Folge Bildung von Hemipinsäureanhydrid etwas tiefer gefunden (144 bis 146°). Aus demselben Grunde findet man noch viel tiefere Schmelzpunkte (z. B. 133 — 139° bei der Substanz vom Schmelzpunkte $147\frac{1}{2}$ — 149°), wenn man die einmal geschmolzene und dann erstarrte Probe neuerdings zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Anhaltendes Erhitzen auf 100° ändert den Schmelzpunkt dagegen nicht.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{12}H_{14}O_6$.

0.2250 g bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen über Bleichromat 0.4674 g Kohlensäure und 0.1073 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	56·67%	56·69%
H	5·31	5·53

Dass die Estersäure schon bei 130° in Hemipinsäureanhydrid übergeht, wurde bewiesen, indem 0·58 g reine Substanz auf einem lose bedeckten Uhrglas in einem mit Xylol beschickten V. Meyer'schen Luftbade auf diese Temperatur erhitzt wurden. Nach 6½ Stunden war die Probe flüssig, nach 9½ Stunden wieder fest. Nach 12½ Stunden schmolz der Rückstand bei 155—165° und gab nach dem Auflösen in Wasser mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure. Der Gewichtsverlust betrug 25·4% statt des nach der Gleichung $C_{12}H_{14}O_6 = C_{10}H_8O_5 + C_2H_6O$ berechneten von 18·1%, da etwas Anhydrid sich verflüchtigt. Es scheint, dass die β -Estersäure sich etwas langsamer zersetzt als die α -Estersäure.

Die Auffindung der isomeren α -Estersäure stützt die schon früher für die β -Estersäure gegebene Constitutionsformel $C_6H_2(CO_2C_2H_5)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4).

C. Einwirkung von Jodäthyl auf saures Kaliumhemipinat.

11 g saures Kaliumhemipinat wurden mit 350 cm^3 absolutem Alkohol und 10 cm^3 Jodäthyl übergossen und im Verlauf von drei Tagen 23 Stunden gekocht. Dann wurde stark eingedampft, das auskrystallisirende Jodkalium abfiltrirt und nach Zusatz von Wasser weiter eingeengt. Jetzt krystallisirten 0·9 g Hemipinäthylestersäure heraus, während das Filtrat 7·65 g Hemipinsäure (grösstentheils frei, zum kleinen Theil als Salz) enthielt.

Die Estersäure schmolz nach dem Reinigen bei 144 bis 145½ und gab mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung. Die aus Alkohol mit Wasser abgeschiedenen Krystalle waren messbar. Herr Dr. R. Köchlin, der die Güte hatte sie zu untersuchen, theilte mir mit: »Saurer Hemipinsäureäthyläther wurde mit dem v. Lang'schen¹ vollkommen identisch gefunden.«

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 369 (1882)

Leider habe ich es unterlassen, mit dieser Probe eine Wasserbestimmung zu machen. Beim Verseifen wurde Hemipinsäure erhalten.

Es war also α -Hemipinäthylestersäure gebildet worden.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{14}O_6 \cdot H_2O$.

0·1067 g lufttrockene Substanz (aus Alkohol durch Wasserzusatz in Nadeln abgeschieden) verloren bei 100° 0·0073 g Wasser oder 6·85%; die Rechnung ergibt 6·62%.

0·0994 g wasserfreie Substanz gaben 0·2071 g CO_2 und 0·0488 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	56·82%	56·69%
H	5·47	5·53

Ob bei der Reaction kleine Mengen β -Estersäure gebildet wurden, ist zweifelhaft.

IV. *n*-Propylester der Hemipinsäure.

A. Einwirkung von Propylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

2 g Hemipinsäure wurden im Kohlensäurestrom $\frac{3}{4}$ Stunden auf 170° erhitzt und das gebildete Anhydrid mit 25 cm^3 käuflichem *n*-Propylalkohol von Kahlbaum zwei Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann unter Zusatz von Wasser am Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt. Die erste (Haupt-) Fraction war fast reine α -Hemipinpropylestersäure und wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Die zweite Fällung und die erste durch Eindampfen erhaltene Krystallisation schmolzen unscharf zwischen 93 und 108° ; sie wurden mit den kleinen gleichartigen Fractionen, die beim Umkrystallisiren der ersten Fraction mit Benzol abfielen, vereinigt. Die Zerlegung dieser Gemische gelang nicht durch Umkrystallisiren aus Benzol, wohl aber durch Fällung aus Alkohol mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Wasser. Sie bestanden überwiegend aus α -Estersäure; daneben war wahrscheinlich β -Estersäure (Schmelzpunkt der betreffenden Fraction 103 — 106° , keine

Eisenreaction) und Hemipinsäure vorhanden. Die letzte durch Eindampfen erhaltene Fraction war unreine Hemipinsäure.

Ausbeute: 1·3 g α -Estersäure, 0·11 g β -Estersäure (?), 0·24 g Hemipinsäure.

Die α -Hemipinpropylestersäure ist dimorph; die beiden Modificationen haben die Schmelzpunkte 131—132° und 119 bis 120°. Die aus Benzol, Äther oder Wasser erhaltenen Krystallisationen zeigen bald den höheren, bald den tieferen Schmelzpunkt. Bisweilen erhält man auch unscharfe Schmelzpunkte (z. B. 118—130 $\frac{1}{2}$ °) bei zweifellos reinen Fractionen; ob in diesen Fällen beide Modificationen von vorneherein neben einander auskrystallisirt waren, oder ob der unscharfe Schmelzpunkt durch theilweise Umlagerung der niedrig schmelzenden Form während des Anheizens bedingt wurde, lasse ich dahingestellt. Ausnahmslos entstand die niedrig schmelzende Modification beim Verdunsten der ätherischen Lösung oder beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther. Auch beim Verreiben der hochschmelzenden Modification mit Wasser zu einem Brei und Verdunstenlassen des Wassers bei Zimmertemperatur entstand die niedrig schmelzende Modification.

Die Umwandlung der niedrig schmelzenden Substanz in die hoch schmelzende tritt bisweilen, aber ziemlich selten von selbst (beim Verweilen im Vacuumexsiccator), mit Sicherheit durch Verreiben mit wenig hoch schmelzender Substanz oder beim Erhitzen auf 100° (sowohl trocken als unter Wasser) ein.

Die Umlagerung durch Verreiben mit Wasser und Verdunsten scheint darauf hinzudeuten, dass hier ein Fall von Enantiomorphie mit einem in der Nähe der Zimmertemperatur liegenden Umwandlungspunkt vorliegt; dann wäre die niedrig schmelzende Modification stabil bei niedrigen Temperaturen, die hoch schmelzende bei höheren.

Aus Äther krystallisirt die niedrig schmelzende Substanz in länglichen, theilweise an den Enden zugespitzten Blättchen. Aus Wasser wurden beide Modificationen in Nadeln erhalten; durch Kochen mit Wasser scheint spurenweise Verseifung einzutreten. Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser

erhält man ebenfalls Nadeln der niedrig schmelzenden Form; zuerst scheidet sich die Estersäure bisweilen ölig aus.

Beim Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge auf 100° schmilzt das ungelöste. Zur Lösung sind für 1 Theil Substanz bei 100° mehr als 470 Theile, bei Zimmertemperatur etwas mehr als 1320 Theile Wasser erforderlich.

Mit sehr verdünntem Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung der Substanz (gleichgiltig, welche Modification angewendet wird) dieselbe Reaction wie die anderen α -Estersäuren der Hemipinsäure (Gelbfärbung und milchige Trübung).

Die α -Estersäure ist krystallwasserfrei. Untersucht wurden niedrig schmelzende Substanz aus Äther und aus Wasser, sowie die beim Verreiben von hoch schmelzender Substanz mit Wasser und Verdunsten erhaltene, ferner hoch schmelzende aus Wasser krystallisirte Substanz.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{16}O_6$.

0·2050 g bei 100° getrocknete Substanz (Schmelzpunkt 118 bis 120° , nach dem Trocknen 131 — 132°) gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4348 g CO_2 und 0·1098 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{13} 156·039	58·20%	57·86%
H_{16} 16·051	5·99	5·97
O_6 96·00	—	—
	<hr/>	
	268·090	

Bei 130° zersetzt sich die Estersäure unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Im Xylobade bei 130° erlitten 0·1030 g Substanz nach $2\frac{1}{2}$ Stunden eine Gewichtsabnahme von 0·0199 g oder 19·3%; der Rückstand war in der Hitze noch flüssig. Als er neuerdings auf 130° erhitzt wurde, schmolz er nicht mehr; nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stunden war der Gewichtsverlust im Ganzen 0·0251 g oder 24·37% (berechnet für $C_{13}H_{16}O_6 = C_{10}H_8O_3 + C_3H_8O$ 22·39%; das Anhydrid sublimirt theilweise weg). Der Rückstand schmolz bei 154 — 163° ; er gab beim Sublimiren

Nadeln vom Schmelzpunkte $165-165\frac{1}{2}^{\circ}$ und nach dem Auflösen in Wasser die Hemipinsäurereactionen mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat.

B. Einwirkung von Propylalkohol und Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure.

In die siedende Lösung von $5\frac{1}{3} g$ wasserfreier Hemipinsäure in $50 cm^3$ Propylalkohol wurde zehn Minuten lang Chlorwasserstoff eingeleitet, fünf Stunden stehen gelassen (die letzten drei Stunden im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure), endlich am Wasserbade verdampft und der Rückstand in Benzol gelöst, worin er völlig löslich war, obwohl beim Aufarbeiten auch Hemipinsäure gefunden wurde. Entweder ist die Hemipinsäure erst während des Aufarbeitens aus den Estersäuren (vielleicht beim Schütteln mit Kalilauge) gebildet worden oder (wahrscheinlicher) ist ihre Löslichkeit in Benzol durch geringe Mengen nicht verflüchtigten Propylalkohols oder durch die mitgelösten Estersäuren erheblich gesteigert worden. Auch die Bildung von Hemipinsäureanhydrid wäre denkbar, wenn man annehmen will, dass der Chlorwasserstoff die Reaction zwischen dem Anhydrid und dem Alkohol hindere.

Aus der Benzollösung krystallisirte beim Concentriren β -Hemipinpropylestersäure; die stark eingeeengte Mutterlauge wurde mit Äther verdünnt und mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther enthielt dann neutralen Hemipinsäurepropylester. Die kalische Lösung gab beim Ansäuern eine aus beiden Estersäuren und wenig Hemipinsäure bestehende Fällung; das Filtrat gab an Äther Hemipinsäure ab. Die Fällung liess sich durch aufeinander folgendes Umkrystallisiren aus Benzol, Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung, Umkrystallisiren aus Äther und aus Wasser, wobei die Krystallisation durch Einsaat angeregt wurde, grösstentheils in die erwähnten Bestandtheile trennen.

Ausbeute: $3\cdot61 g$ β -Estersäure, $0\cdot36 g$ α -Estersäure, $0\cdot27 g$ Gemische (wahrscheinlich aus den Estersäuren bestehend), $0\cdot64 g$ Neutralester, $0\cdot73 g$ Hemipinsäure; oder für 100 Theile angewandter Hemipinsäure 68, 7, 5, 12 und 14 Theile.

Die Esterifikation mit Chlorwasserstoff und Propylalkohol verläuft also schneller als beim Methyl- und Äthylalkohol, offenbar wegen des höheren Siedepunktes.

Der erhaltene neutrale Hemipinsäure-*n*-Propylester wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser ölig gefällt und erstarrt dann zu wohlausgebildeten Krystallen. Beim Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung blieb er (bei hohen Sommertemperaturen) zuerst als Syrup zurück; der Ätherrückstand erstarrte dann zu federförmigen Aggregaten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 43—45°.

Die Zusammenstellung entspricht der Formel $C_{16}H_{22}O_6$.

0·2109 g Substanz gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4761 g CO_2 und 0·1222 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	192·048	61·93%
H_{22}	22·070	7·12
O_6	96·000	61·58%
	310·118	6·46
		—

Die β -Hemipinpropylestersäure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus Äther gereinigt. Sie ist wie ihr Isomeres dimorph; die beiden Modificationen haben die Schmelzpunkte 111½—112½° (von 110½° an erweichend) und 125—125½°.

Beim Auskrystallisiren aus Äther oder Benzol, sowie beim Fällen aus Benzol mit Petroläther habe ich immer die niedrig schmelzende Form erhalten; nur in einem Falle zeigte eine aus Benzol krystallisirte Probe einen Schmelzpunkt, der auf ein Gemisch der beiden Modificationen bezogen werden könnte (110—123°). Dagegen habe ich aus Wasser die niedrig schmelzende Modification nur zweimal (einmal von selbst, einmal infolge Einsaat eines Splitterchens), und zwar in Form

von Nadeln erhalten. Aus Benzol erhält man wawellitartige Aggregate, aus Äther zu Drusen vereinigte Säulen oder Büschel von derben Nadeln und Prismen. Sowohl aus Äther, als beim langsamen Krystallisiren aus Wasser schied sich die Substanz krystallwasserfrei aus.

Herr Dr. Heberdey hatte die Güte, die aus Äther ab- geschiedenen wasserfreien Krystalle der niedrigschmelzenden Modification zu untersuchen und theilt mir darüber Folgendes mit:¹

»Die Krystalle sind säulenförmig, zumeist beiderseits ent- wickelt; die Flächen schlecht ausgebildet.

Krystallsystem: triklin.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.451 : 1 : 0.363$$

$$\alpha = 77^{\circ} 42'$$

$$\beta = 75 \quad 51$$

$$\gamma = 88 \quad 0$$

Flächen: (010), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (001).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Beobachtet	Gerechnet
010 : 110	66° 42'	66° 45'
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	48 14	48 15
$\bar{1}\bar{1}0$: 0 $\bar{1}0$	64 50	65 0
$\bar{1}\bar{1}1$: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	33 48	34 51
001 : 110	82 35	82 10
001 : $\bar{1}\bar{1}0$	71 53	72 12
001 : $\bar{1}\bar{1}1$	48 15	48 20.«

Die bei 112° schmelzende Modification ist von ungewöhnlicher Beständigkeit, so lange sie rein (frei von der hochschmelzenden Modification) ist. Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° bleibt der Schmelzpunkt unverändert; wenn aber hochschmelzende Substanz beigemischt ist, tritt völlige

¹ Näheres siehe Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 103, I., October 1894.

Umwandlung ein, sowohl bei 100° , als bei gewöhnlicher Temperatur. Als gleiche Theile der beiden Modificationen (Schmelzpunkt $124-125^{\circ}$ und $111\frac{1}{2}-112\frac{1}{2}^{\circ}$) verrieben und das Gemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur liegen gelassen worden war, zeigte es den Schmelzpunkt 124 bis $124\frac{1}{2}^{\circ}$. Eine bei $111\frac{1}{2}-112\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzende Probe zeigte, als sie einen Monat aufbewahrt worden war, den Schmelzpunkt $107-111^{\circ}$, hatte also nur spurenweise Umwandlung erfahren; am nächsten Tage aber gab sie den Schmelzpunkt $111\frac{1}{2}-126^{\circ}$, weil die durch das Zerstoßen der Krystalle (beim Einfüllen in die Capillare gelegentlich der ersten Schmelzpunktbestimmung) vermittelte innigere Berührung der Theilchen nunmehr eine raschere Umwandlung bewirkte. Als die Probe hierauf eine halbe Stunde auf 100° erhitzt wurde, stieg der Schmelzpunkt auf $124-126^{\circ}$.

Die hochschmelzende Modification entsteht gewöhnlich beim Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Lösung von einem Theil Estersäure vom Schmelzpunkt 125° sind bei Zimmertemperatur weniger als 618 Theile Wasser, bei 100° weniger als 556 erforderlich. Aus heissem Wasser schied sich zuerst eine milchige Trübung ab, die dann in feinen Nadeln krystallisirte; bei langsamerem Auskrystallisiren wurden glänzende flache Nadeln oder grosse, prismatische, gestreifte Krystalle mit schiefen Endflächen erhalten. Sowohl die Nadeln, als die grösseren Krystalle waren wasserfrei. Erhitzen auf 100° ändert den Schmelzpunkt nicht.

Da Verreiben bei Zimmertemperatur die niedrigschmelzende Estersäure in die hochschmelzende überführt, ist erstere auch noch bei dieser Temperatur die labile Modification, obwohl sie mit überraschender Regelmässigkeit aus organischen Lösungsmitteln krystallisirt. Ob sie bei niedrigeren Temperaturen die stabile Form bildet, habe ich nicht untersucht. Das verschiedene Verhalten der Lösungen in Wasser einerseits, Benzol und Äther anderseits steht wahrscheinlich damit in

Zusammenhang, dass die wässerigen Lösungen weniger leicht übersättigt bleiben.

Beide Formen der β -Hemipinpropylestersäure geben in wässriger Lösung mit verdünntem Eisenchlorid keine Trübung oder Gelbfärbung; auch mit Bleiacetat gibt die Estersäure keinen Niederschlag. Sie verharrt nach dem Schmelzen gerne im flüssigen Zustande. Ihre Verschiedenheit von der α -Estersäure wurde dadurch bewiesen, dass gleiche Mengen der beiden hochschmelzenden Formen der Propylestersäuren verrieben wurden; das Gemisch zeigte den Schmelzpunkt $87-97^\circ$ und gab noch deutliche Eisenreaction.

Die Zusammensetzung der β -Estersäure entsprach der Formel $C_{13}H_{16}O_6$.

0.1978 g bei $111\frac{1}{2}-112\frac{1}{2}^\circ$ schmelzende und bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen über Bleichromat 0.4193 g CO_2 und 0.1022 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	58.20%	57.82%
H	5.99	5.76

Bei 130° geht sie in Hemipinsäureanhydrid über. Im Xylolbade erlitten bei dieser Temperatur 0.0813 g Substanz (Schmelzpunkt $111\frac{1}{2}-112\frac{1}{2}^\circ$) nach $2\frac{1}{2}$ Stunden einen Gewichtsverlust von 0.0135 g oder 16.6%; der Rückstand war in der Hitze noch flüssig, erstarrte aber rasch. Als er neuerdings auf 130° erhitzt wurde, schmolz er nicht mehr; nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stunden war der Gewichtsverlust im Ganzen 0.0180 g oder 22.1%, nach weiteren drei Stunden 0.0247 g oder 30.4% (berechnet 22.39%; die Differenz beruht auf dem Absublimiren des Anhydrids). Der Rückstand schmolz bei 163 bis $164\frac{1}{2}^\circ$. gab beim Sublimiren Nadeln vom Schmelzpunkt $165-166^\circ$ und nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat. Die Zersetzung der β -Estersäure scheint etwas langsamer zu verlaufen als die der α -Säure; als bewiesen kann das nicht gelten, doch ist es beachtenswerth, dass bei den Äthylestersäuren sich ein Unterschied in demselben Sinne zeigt.

V. Allgemeines über die Esterificirung der Hemipinsäure.

Im Vorstehenden ist der Beweis geliefert, dass es zwei Reihen von Hemipinestersäuren gibt, welche sich am auffälligsten durch die Eisenreaction unterscheiden; die Estersäuren der α -Reihe von der Formel



geben in wässriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine Gelbfärbung und milchige Trübung mit grüner Oberflächenfarbe, die der β -Reihe von der Formel



keine Reaction (auch nicht Gelbfärbung).

Wenn in grösserem Umfang bekannt wäre, welche aromatischen Säuren mit Eisenchlorid Gelbfärbung geben und welche nicht, so würde das Auftreten der Eisenreaction in der einen Reihe als ein Argument für die angenommenen Constitutionsformeln dienen können. Leider werden aber gelbe Eisenreactionen gewöhnlich nicht angegeben. Dass Veratrumsäure eine gelbe Eisenreaction gibt, habe ich bereits erwähnt; sie hat wie die α -Hemipinestersäuren die Stellung $COOH : OCH_3 : OCH_3 = 1 : 3 : 4$. Auch rein weisse Protocatechudiäthyläthersäure (Schmelzpunkt $165-165\frac{1}{2}^\circ$) aus Fisetin, welche ich Herrn Dr. Herzig verdanke, und *i*-Vanillinsäure (Schmelzpunkt $249-250^\circ$) geben mit Eisenchlorid Gelbfärbung. Die Opianensäure, welche wie die β -Hemipinestersäuren die Stellung $COOH : OCH_3 : OCH_3 = 2 : 3 : 4$ hat, gibt gleich letzteren mit Eisenchlorid keine Gelbfärbung.

A. Eigenschaften der Hemipinsäureester.

Die β -Estersäuren sind viel stärkere Säuren als die α -Estersäuren. Das geht hervor aus der Messung der Leitfähigkeiten der Methylestersäuren durch Ostwald¹ (*K* für die α -Estersäure 0·016, für die β -Estersäure 0·130), ferner aus der der Äthyl-

¹ Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 269 (1889).

und Propylestersäuren. Letztere Messungen verdanke ich Herrn Dr. W. Meyerhoffer, welcher sie mit Bewilligung des Herrn Prof. F. Exner im physikalisch-chemischen Institut der Universität ausgeführt hat. Herr Dr. W. Meyerhoffer theilte mir folgende bei 25° C. bestimmte Werthe mit:

» α -Hemipinäthylestersäure.

v	182	364	728	1456
μ	52·76	72·47	95·82	123·6

β -Hemipinäthylestersäure.

v	139·3	278·6	557·2	1114·4
μ	108·6	143·6	178·4	213·2

α -Hemipinpropylestersäure.

v	353·2	706·4	1412·8
μ	83·68	106·5	133·1

β -Hemipinpropylestersäure.

v	165·5	331·0	662·0	1324·0
μ	109·0	143·0	180·5	217·4*

v bedeutet das Volum der Lösung in Litern für ein Gramm-Moleculargewicht, μ die moleculare Leitfähigkeit, bezogen auf Siemens-Einheiten für den Widerstand.

Daraus berechnen sich folgende Werthe für den Dissoziationsgrad in Procenten (100 m) und für die Affinitätscoëfficienten ($K = 100 k$):

α -Hemipinäthylestersäure ($\mu_{\infty} = 350$).

v	182	364	728	1456
100 m	15·08	20·71	27·38	35·31
K	0·0147	0·0149	0·0142	0·0132
	$K = 0·0148$.			

β -Hemipinäthylestersäure ($\mu_{\infty} = 350$).

v	139·3	278·6	557·2	1114·4
100 m	31·03	41·02	50·97	60·91
K	0·100	0·102	0·095	0·085
	$K = 0·101$.			

α -Hemipinpropylestersäure ($\mu_\infty = 349$).

v	353·2	706·4	1412·8
100 m	23·97	30·52	38·15
K	0·0214	0·0190	0·0167
		$K = 0·014?$	

 β -Hemipinpropylestersäure ($\mu_\infty = 349$).

v	165·5	331·0	662·0	1324·0
100 m	31·23	40·98	51·72	62·30
K	0·857	0·0859	0·0837	0·0778
		$K = 0·0858$.		

Die Abnahme der Werthe für K in grösserer Verdünnung ist grösstentheils wohl der Beschaffenheit des verwendeten Wassers zuzuschreiben. Dasselbe war nicht weiter gereinigtes destillirtes Wasser des I. chemischen Universitätslaboratoriums, welches nach Herrn Dr. Meyerhoffer die Leitfähigkeit 7×10^{-6} zeigte.

Die Werthe von K nehmen bei den β -Estersäuren mit wachsendem Alkyl ab. Das gleiche zeigt sich in der α -Reihe bezüglich der Methyl- und Äthylestersäure. Die Versuchsergebnisse bezüglich der α -Propylestersäure sind zur Ermittlung eines genauen Werthes der Constante nicht geeignet, da sie mit steigender Verdünnung stark abnehmen. Der Grund liegt darin, dass die von mir Herrn Dr. Meyerhoffer übergebene Lösung immer wieder krystallisirte und die Krystalle sich dann nur schwer wieder auflösten. Da die Substanz durch anhaltendes Erwärmen mit Wasser zum Theil verseift wird, enthielt die übersättigte Lösung zur Zeit der Messung jedenfalls schon erhebliche Mengen von Hemipinsäure, was die Abnahme der K erklärt, zugleich aber darauf hindeutet, dass alle gefundenen K -Werthe zu gross sein dürften.¹ Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass die Constante der α -Propylestersäure etwas kleiner sein wird als die der α -Äthylestersäure. Auf dieser Annahme beruht der oben eingesetzte, mit einem Fragezeichen versehene Werth.

¹ Vergl. Wakeman, Zeitschrift für physikalische Chemie, 15, 159 (1894).

Die Schmelzpunkte der bekannten Hemipinsäureester sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Methyl	Äthyl	<i>n</i> -Propyl
Neutrale Ester	61—62°	72°	43—45°
α -Estersäuren	121—122°	144—145°	119—120° und 131—132°
β -Estersäuren	137—138°	147 $\frac{1}{2}$ —149°	111 $\frac{1}{2}$ —112 $\frac{1}{2}$ ° und 125—125 $\frac{1}{2}$ °

Alle drei homologen Reihen zeigen die bekannte, zuerst von Baeyer¹ ausgesprochene Gesetzmässigkeit, dass der Schmelzpunkt mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome abwechselnd steigt und fällt. Die höheren Schmelzpunkte kommen jenen Verbindungen zu, deren Alkyl eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt, während bei den sauren Estern der Camphersäure die Äthylabkömmlinge niedriger schmelzen als die Methylabkömmlinge. Die isomeren Estersäuren der Camphersäure zeigen, soweit sie bekannt sind, eine constante Schmelzpunktsdifferenz.² Bei den Estersäuren der Hemipinsäure ist das nicht der Fall; vielmehr wechselt die Schmelzpunktsdifferenz zwischen der α - und β -Reihe beim Übergang von Äthyl zu Propyl sogar das Vorzeichen. Dagegen ist die Schmelzpunktsdifferenz der physikalisch isomeren Modificationen der Propylestersäuren in der α - und β -Reihe gleich (12° und 13°).

Physikalische Isomerie ist an der α -Äthylestersäure und an beiden Propylestersäuren beobachtet worden. Die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modificationen scheint mit der Grösse des Alkyls zu wachsen.

Die Löslichkeit der α -Estersäuren in Wasser ist kleiner als die der β -Estersäuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Alkyl	Löslichkeit in			
	kaltem Wasser		heissem Wasser	
	α -Reihe	β -Reihe	α -Reihe	β -Reihe
Methyl	1 : 457 ³	1 : 155	1 : 50	1 : weniger als 50
Äthyl	1 : mehr als 700	1 : weniger als 540	1 : 40 bis 1 : 60	1 : weniger als 40
<i>n</i> -Propyl	1 : mehr als 1320	1 : weniger als 618	1 : mehr als 470	1 : weniger als 556

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 10, 1286 (1877).

² Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, 12, 23 (1893).

³ Mit einem Molekül Krystallwasser.

Nach Carnelley und Thomson¹ ist von isomeren Verbindungen die niedriger schmelzende auch die löslichere. Die Methyl- und Äthylestersäuren fügen sich diesem Satze nicht, da die α -Verbindungen den niedrigeren Schmelzpunkt, aber auch die geringere Wasserlöslichkeit haben.

Die Estersäuren der β -Reihe sind sämtlich krystallwasserfrei. In der α -Reihe nimmt die Neigung zur Bindung von Krystallwasser mit steigendem Gewicht des Alkyls ab; denn die Methylestersäure wurde immer mit Krystallwasser (1—1 $\frac{1}{2}$ Moleküle) erhalten, die Propylestersäure dagegen immer wasserfrei, während die Äthylverbindung sowohl ohne, als auch mit 1 und 1 $\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser beobachtet wurde.

Alle Hemipinestersäuren gehen beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid über. Die α -Estersäuren scheinen sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich etwas unbeständiger zu sein als die β -Säuren; doch ist dies nicht sicher festgestellt.

Einfache Beziehungen zwischen den Krystallformen der Hemipinsäureester sind nicht ersichtlich. Gemessen sind ausser der Hemipinsäure selbst² die α -Estersäuren des Methyls (v. Lang³) und Äthyls (zwei Formen, v. Lang³ und Heberdey⁴), die β -Estersäuren des Methyls (v. Lang³), Äthyls (Heberdey⁴) und Propyls (Heberdey⁴), endlich die Neutral-ester des Methyls (Köchlin⁵) und Äthyls (Köchlin⁶). Bemerkenswerth ist, dass die Ersetzung des Methyls durch Äthyl bei den α -Estersäuren die Symmetrie erhöht, bei den β -Estersäuren dagegen vermindert. In der Camphersäurereihe scheint zwischen den isomeren Estersäuren mit gleichem Alkyl Morphotropie zu bestehen; wenigstens haben die eine Form der *o*-Methylestersäure und die *allo*-Methylestersäure ein Axen-

¹ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1888, S. 251.

² v. Lang, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520; vergl. Brezina, Monatshefte für Chemie, 9, 770 (1888).

³ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 102, II, a, 871 ff. (1893).

⁴ Siehe diese Mittheilung.

⁵ Siehe diese Mittheilung.

⁶ Monatshefte für Chemie, 11, 539 (1890).

verhältniss nahezu gleich, wie bei der von Marshall getroffenen Wahl der Axen unmittelbar ersichtlich ist.¹

B. Bildung der Hemipinestersäuren.

Die Bildung der Hemipinsäureester erfolgt in der Methyl-, Äthyl- und Propylreihe, soweit dies untersucht wurde, gleichmässig. Man darf daher wohl annehmen, dass auch die nur an einem Alkyl untersuchten Reactionen sich verallgemeinern lassen.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich folgende Sätze aufstellen:²

1. Durch Oxydation der sogenannten wahren Opiansäureester entstehen ausschliesslich α -Hemipinestersäuren (II. A, III. A*).

Auf dieser Reaction beruhen die beiden Reihen von Estersäuren zugeschriebenen Constitutionsformeln. Der Beweis ist nur dann zwingend, wenn man erstens die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formeln der Opiansäureester zugibt, und zweitens annimmt, dass beide Reihen von Hemipinestersäuren normale Monoester einer Dicarbonsäure sind. Ich komme auf diese Punkte noch zurück.

Eine Beziehung zwischen den ψ -Estern der Opiansäure und den Hemipinestersäuren ist bisher nicht mit Sicherheit hergestellt (II. B.). Die von mir früher³ mit aller Reserve gemachte Angabe über die Oxydation des Opiansäureäthyl- ψ -Esters harrt noch der Überprüfung. Die damals erhaltene Estersäure war, wie nunmehr nach Feststellung der Eigenschaften der Hemipinäthylestersäuren behauptet werden kann, α -Estersäure; denn sie gab die Eisenreaction, schmolz bei 143 bis 144° und enthielt ein Molekül Krystallwasser. Dieses

¹ Journal of the Chemical Society, 61, 1089, 1094 (1892); vergl. auch Osann, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 1808 (1892) und 26, 289 (1893).

² Jene Abschnitte dieser Mittheilung, welche das zugehörige experimentelle Material enthalten, sind den Sätzen in Klammern beigelegt. II. bezieht sich immer auf Methyl-, III. auf Äthyl-, IV. auf Propylverbindungen. Diejenigen Capitel, aus denen die günstigsten Versuchsbedingungen zu entnehmen sind, sind mit einem Stern bezeichnet.

³ Monatshefte für Chemie, 13, 264 (1892).

Resultat würde mit den aufgestellten Formeln in Widerspruch stehen; ich vermuthe aber, dass der angewandte rohe ψ -Ester mit etwas wahren Ester verunreinigt war.

2. Die Einwirkung der Alkohole auf Hemipinsäureanhydrid liefert α -Estersäuren (II. C*, III.,¹ IV. A) und daneben wahrscheinlich kleine Mengen vor β -Estersäuren (II. C und besonders IV. A).

Hemipinsäure wird beim Kochen mit Methylalkohol nicht esterificirt (II. C). Ob beim Kochen von Hemipinsäure mit höher siedenden Alkoholen Esterificirung eintritt, ist nicht untersucht, aber jedenfalls für jene Alkohole wahrscheinlich, bei deren Siedepunkt die Hemipinsäure in das Anhydrid übergeht.

3. Beim Kochen von saurem Kaliumhemipinat mit Alkohol und Jodalkyl wird α -Estersäure gebildet (III. C); die Reaction tritt jedoch sehr unvollständig ein. Wirken dieselben Körper im Einschmelzrohr bei 100° aufeinander ein (II. F), so schreitet die Esterificirung weiter vor (vielleicht allerdings zum Theil wegen der stärkeren dissociirenden Kraft des bei diesem Versuche angewendeten Methylalkohols); es werden dann aber auch Neutralester und β -Estersäure gebildet, letztere in untergeordnetem Masse.

Man darf wohl das Auftreten der beiden letzteren Producte einer Nebenreaction zuschreiben; das Jodalkyl setzt sich mit dem Alkohol und den vorhandenen Wasserspuren theilweise unter Bildung von Jodwasserstoff um, und dieser wird im Vereine mit dem Alkohol auf die aus dem Salz entstandene Hemipinsäure geradeso wirken wie Chlorwasserstoff und Alkohol (II. D). Ein ähnlicher Einfluss der Nebenreactionen ist bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkohol auf opiansaures Blei wahrscheinlich gemacht worden.² Vielleicht findet auch directe Überführung der α -Estersäure in Neutralester durch das Jodalkyl unter Bildung von Jodwasserstoff statt; eine experimentelle Stütze dieser Annahme liegt bisher nicht vor.

4. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure liefert im Gegensatz zu den unter 2. und 3. be-

¹ Einleitung.

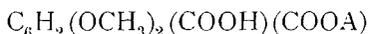
² Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892).

sprochenen Reactionen als primäres Product die β -Estersäure; bei fortgesetzter Einwirkung entsteht auch Neutralester, der dann zum Theil unter Bildung von α -Estersäure verseift wird (II. *D**, III. *B**, IV. *B**).

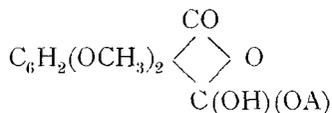
5. Durch Verseifung der Neutralester entstehen α -Estersäuren (II. *G*, II. *H**, III. Einleitung).

Vom Standpunkte der Theorie aus ist über die Bildungsweisen der Estersäuren Folgendes zu bemerken:

In den nach 1. erhaltenen Estersäuren muss sich das Alkyl jedenfalls an jenem Kohlenstoffatom befinden, an dem es in den entsprechenden Opiansäureestern gebunden war, da eine Umlagerung des Alkyls bei dieser Reaction nicht anzunehmen ist. Wenn daher die isomeren Estersäuren sich dadurch unterscheiden, dass die Alkyle in verschiedene Carboxyle eingetreten sind, so kann bei dieser Reaction nur eine Estersäure entstehen, übereinstimmend mit der Erfahrung. Würden die isomeren Estersäuren die Formeln



und



besitzen, so wäre die Bildung isomerer Estersäuren bei der Oxydation der Opiansäureester nicht ausgeschlossen.

Über die unter 2. angeführte Bildungsweise lässt sich a priori nichts vorhersagen. Der Versuch lehrt, dass dasjenige eintritt, was man vielleicht von vorneherein für das Wahrscheinlichere zu halten geneigt sein wird: es wird ganz überwiegend das »stärkere« Carboxyl esterificirt. Denn die als Hauptproduct entstehende α -Säure ist in Lösung weniger dissociirt als die β -Säure und hat daher das »schwächere« Carboxyl in nichtesterificirtem Zustande.

Auch das Ergebniss der unter 5. erwähnten Reaction lässt sich theoretisch nicht begründen. Der Versuch ergibt, dass das Alkyl vom schwächeren Carboxyl abgespalten wird.

Bei der unter 3. besprochenen Reaction lässt sich das Resultat theoretisch vorhersehen.

Über den Grad der elektrolytischen Dissociation von Salzen in alkoholischen Lösungen ist nichts Zuverlässiges bekannt; man kann sich daher vorstellen, dass das Jodalkyl mit den Ionen des sauren Kaliumhemipinats oder mit dem nicht dissociirten Salz reagirt. Beide Annahmen führen zu demselben Resultat.

Nimmt man an, dass die Reaction mit den Ionen stattfindet, so kommen die Ionen $\overset{+}{K}$ und $C_6H_2(OCH_3)_2(CO\bar{O})(COOH)$ in Betracht; die Bildung grösserer Mengen des zweiwerthigen Hemipinsäure-Ions ist in der verhältnissmässig concentrirten alkoholischen Lösung nicht anzunehmen, da nach Trevor¹ saure Alkalisalze zweibasischer Säuren selbst in verdünnten wässrigen Lösungen Wasserstoff-Ionen nur in ganz untergeordnetem Masse bilden. Bei der Hemipinsäure wird die Bildung zweiwerthiger Ionen überdiess durch die Ortho-Stellung der Carboxyle erschwert.² Sollten übrigens zweiwerthige Ionen in bedeutender Menge vorhanden sein,³ so wären sie für die Frage, welche der beiden Estersäuren als primäres Reactionproduct entsteht, gleichgiltig.

Dem einwerthigen Hemipinsäure-Ion kommt aber vorwiegend die Constitution $C_6H_2(COOH)(CO\bar{O})(OCH_3)(OCH_3)$ (1:2:3:4) zu, gleichgiltig, ob es aus dem sauren Kalisalz oder aus der freien Säure entstanden ist (der Vorgang der Salzbildung in dissociirten Lösungen besteht ja nur in der Vereinigung der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen). Dass das in der Stellung 2 befindliche Carboxyl als dissociirt zu betrachten ist, ergibt sich aus der allgemeinen Erfahrungsthatsache, dass die Nachbarschaft sauerstoffhaltiger Gruppen die Dissociationstendenz jener Gruppen, welche Wasserstoff-Ionen abspalten können, erhöht. Insbesondere wird bei aromatischen Säuren die Dis-

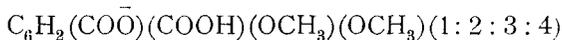
¹ Zeitschrift für physikalische Chemie, 10, 339 (1892).

² Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II, 803.

³ Vergl. Noyes, Zeitschrift für physikalische Chemie, 11, 495 (1893) und 13, 417 (1894).

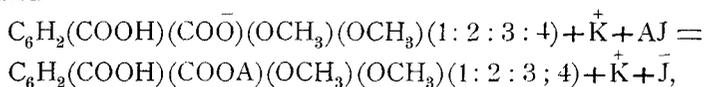
sociationstendenz erhöht¹ durch Carboxyl in der Ortho-Stellung (man vergleiche Benzoësäure und Phtalsäure, *o*-Nitrobenzoësäure und *o*-Nitrophtalsäure, *m*-Nitrobenzoësäure und *β*-Nitrophtalsäure) und durch Methoxyl in der Ortho-Stellung (vergl. Benzoësäure und Salicylmethyläthersäure) oder Meta-Stellung (vergl. *p*-Oxybenzoësäure und Vanillinsäure), dagegen vermindert durch Methoxyl in der Para-Stellung (vergl. *m*-Oxybenzoësäure und *i*-Vanillinsäure, Benzoësäure und Anissäure). Die Dissociationstendenz beider Carboxyle der Hemipinsäure wird befördert durch eine orthoständige Carboxyl- und eine metaständige Methoxylgruppe; eine zweites Methoxyl wirkt auf das Carboxyl 1 schwächend, weil es Para-Stellung hat, auf das Carboxyl 2 dagegen verstärkend, weil es sich in Ortho-Stellung befindet. Überdies hat das Carboxyl 1 nur eine sauerstoffhaltige Gruppe in Ortho-Stellung, das Carboxyl 2 dagegen zwei, welch letzterer Umstand die Dissociation sehr verstärkt (vergl. benachbarte Resorcincarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure, Dibromgallussäure).

Es ist allerdings wahrscheinlich, dass in geringem Masse auch das isomere einwerthige Ion



aufzutreten wird. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, dass dieses Ion nur etwa 10% der gebildeten einwerthigen Hemipinsäure-Ionen ausmachen wird.²

Hiernach würde die Reaction zwischen dem sauren Kaliumhemipinat und Jodalkylen wesentlich nach der Gleichung verlaufen:

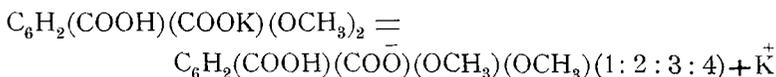


¹ Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 246—249, 253, 257, 259, 266, 376—378 (1889). Leider ist es nicht ganz unzweifelhaft, ob die Säure mit der ungewöhnlich hohen Affinitätsconstante 5·0 (l. c. S. 249) wirklich benachbarte Resorcincarbonsäure war; es wird ihr zwar die Stellung 1:2:6, aber der Name *β*-Resorcylsäure gegeben. Letztere Säure hat aber die Stellung 1:2:4; auch die angegebene Darstellungsmethode der Säure 1:2:6 mit Kaliumhydrocarbonat liefert *β*-Resorcylsäure.

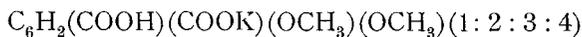
² Vergl. meine Mittheilung: Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren.

das heisst, es muss sich α -Estersäure bilden, wie es auch der Versuch ergibt, solange nicht Nebenreactionen eintreten.

Nimmt man an, dass das Jodalkyl mit nichtdissociirtem Kalisalz reagirt, so ist zu beachten, dass das Salz sich wesentlich nach der Gleichung



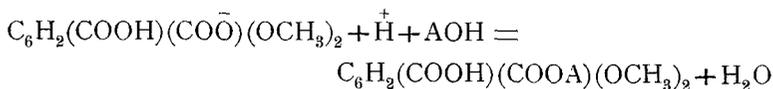
dissociirt. Da kein Grund vorliegt, bei der Dissociation eine Umlagerung anzunehmen, so wird auch dem nichtdissociirten Salz grösstentheils die Formel



zukommen, und die Einwirkung von Jodalkyl darauf wird ebenfalls α -Estersäure liefern müssen.

VI. Die Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol.

Analog dem eben Besprochenen ist die Bildung der α -Estersäuren bei allen Reactionen zu erwarten, bei welchen die Bildung einwerthiger Hemipinsäure-Ionen ins Spiel kommt. Da die unter 4. besprochene Reaction aber in erster Linie β -Estersäuren liefert, so folgt daraus, dass sie von anderer Art sein muss. Dafür sprechen auch andere Gründe. Die Reaction zwischen Hemipinsäure und Alkohol tritt nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, nicht aber in Abwesenheit desselben ein (II. C, erstes Alinea). Würde es sich um eine Reaction nach der Gleichung



handeln, so müsste das Umgekehrte der Fall sein, da die Gegenwart des Chlorwasserstoffs die Dissociation der Hemipinsäure auf ein sehr geringes Mass reducirt. Die interessanten Beobachtungen von V. Meyer und Sudborough¹ über die Esterbildung bei aromatischen Säuren zeigen ebenfalls, dass

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 510, 1580, 3146 (1894).

die Alkylierung mit Chlorwasserstoff und Alkohol von anderer Art ist, als die mit Halogenalkylen und Salzen.

Es sei daran erinnert, dass nach Friedel¹ bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff wirklich der Alkohol und nicht das in geringer Menge entstehende Alkylchlorid reagirt. Das Verhalten der Hemipinsäure bildet eine Bestätigung dieser Auffassung; wenn das Alkylchlorid wirksam wäre, so wären α -Estersäuren zu erwarten, da dann die Reaction der Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Kalisalz analog wäre. Es ist wohl möglich, dass die in zweiter Linie stattfindende Bildung von α -Estersäuren zum Theil auf Rechnung des gebildeten Alkylchlorids zu setzen ist.

Der eben aufgestellten Bedingung für eine Theorie des Esterificirungsverfahrens mit Alkohol und Chlorwasserstoff, dass der Vorgang ohne Inanspruchnahme einwerthiger Hemipinsäure-Ionen verlaufen muss, entsprechen die Annahmen von Friedel¹ und von Henry.²

Nach Friedel bildet sich zuerst Säurechlorid, welches dann auf den Alkohol einwirkt. Das setzt voraus, dass aus dem Molekül der Säure nicht ein Wasserstoff-Ion wie bei der elektrolitischen Dissociation, sondern Hydroxyl abgespalten wird. Welche Bedingungen den Austritt von Hydroxyl aus einem Säuremolekül erleichtern, wissen wir nicht; es ist aber gar nicht unwahrscheinlich, dass manche Umstände, welche die Bildung von Wasserstoff-Ionen erleichtern, die Hydroxylabspaltung erschweren, und umgekehrt, oder mit anderen Worten, dass das schwächere Carboxyl mit Chlorwasserstoff und Alkohol leichter reagirt als das stärkere. Diese Annahme würde ohne weiters erklären, warum Hemipinsäure bei dieser Reaction β -Estersäuren gibt. Analog müssten auch die Versuche von V. Meyer und Sudborough gedeutet werden; dass Chlorwasserstoff und Alkohol jene Carboxyle, deren beide Ortho-Stellungen durch Chlor, Brom, Methyl, Carboxyl oder die Nitrogruppe besetzt sind, nicht esterificirt, würde darauf beruhen.

¹ Zeitschrift für Chemie, 12, 488 (1869), vergleiche auch Sapper, Annalen der Chemie, 211, 209 (1882).

² Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 10, 2041 (1877).

dass Chlorwasserstoff aus diesen Carboxylen nicht Hydroxyl abzuspalten vermag. In der That spalten diese Carboxyle leicht Wasserstoff-Ionen ab. Nicht bloss Chlor, Brom, die Nitrogruppe und Carboxyl, sondern auch Methyl in der Ortho-Stellung (siehe Benzoësäure und *o*-Toluylsäure, methylyrte Pyridin-carbonsäuren) erhöht die Affinitätsconstanten der Säuren und die doppelte Ortho-Stellung wirkt besonders kräftig, wie bereits erwähnt. Die Versuche würden aber zugleich ergeben, dass die Leichtigkeit der Ionisirung und die Schwierigkeit der Hydroxylabspaltung nicht vollkommen parallel gehen; denn Hydroxyl, welches auf die Affinitätsconstanten in demselben Sinne wirkt, und zwar stärker als Methyl, hindert die Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol jedenfalls nicht so sicher, wie die erwähnten Substituenten. Wenn aber die Annahme über den Zusammenhang der Ionisirung und Hydroxylabspaltung nicht aufrecht erhalten werden kann, so scheint eine einheitliche Erklärung der Thatsachen auf Grund der Friedel'schen Hypothese schwierig. Die von V. Meyer in Aussicht gestellten Leitfähigkeitsbestimmungen werden wahrscheinlich die Unmöglichkeit darthun, mittelst der aufgestellten Hilfs-hypothese die Friedel'sche Theorie mit den Beobachtungen in Übereinstimmung zu bringen.

Der wesentliche Inhalt der Henry'schen Anschauung, nämlich die Annahme, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst eine Anlagerung an den Carboxylsauerstoff erfolgt, erklärt ebenfalls den Unterschied zwischen dieser Esterificirungsmethode und der Esterbildung aus Salzen. Gleichgiltig, ob man mit Henry Anlagerung von Alkohol oder vielleicht Anlagerung von Chlorwasserstoff annehmen mag, jedenfalls ist einleuchtend, dass die Reaction durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen leichter gestört werden wird, als der Austausch eines Metallions gegen Alkyl. Diese Anschauung unterscheidet sich von der V. Meyer'schen¹ dadurch, dass ich annehme, die complicirte Zwischenreaction könne durch räumliche Hindernisse vereitelt werden, während nach V. Meyer die benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 1586 (1894).

den directen Eintritt der Alkylgruppen an die Stelle des Wasserstoffes verhindern, die Ersetzung von Silber durch Alkyl aber nicht, weil das Silberatom unter allen Umständen den nothwendigen Platz erlange und dadurch auch Raum für das Alkyl schaffe.

Jedenfalls steht das vorliegende Beobachtungsmaterial mit der Annahme, dass die Raumerfüllung der benachbarten Gruppen von Einfluss ist, in guter Übereinstimmung. Unter Benützung der Kopp'schen Atomvolumina ist das Volum von COOH 36·5, NO₂ 33, Br 27·8, CH₃ 27·5, Cl 22·8, OH 13·3, H 5·5. Die vier Gruppen mit dem grössten Volum wirken, soweit bekannt, ausnahmslos im Sinne der V. Meyer'schen Regel, Chlor fast immer (Ausnahme Tetrachlorphtalsäure); Hydroxyl hat noch Einfluss, ohne aber die Reaction völlig zu hindern (Thymotinsäure).¹ Wasserstoff ist wirkungslos.

Methoxyl scheint ungefähr wie Hydroxyl zu wirken; denn in der Hemipinsäure bewirkt es, dass zuerst β -Monoester entsteht (alkyliertes Carboxyl zwischen Carboxyl und Wasserstoff), vermag aber die Bildung des neutralen Esters (zweites Carboxyl zwischen Carboxyl und Methoxyl) nicht zu hindern. Bei der Opiansäure, deren Carboxyl zwischen der Aldehydgruppe (Volum 28·7) und Methoxyl steht, hindert es die Methylierung der Carboxylgruppe, indem in der Kälte nur ψ -Ester entsteht.² Da der Einfluss des Hydroxyls in der Hitze kleiner zu werden scheint (vergleiche Salicylsäure, Thymotinsäure), ist es wohl denkbar, dass die Reaction bei der Opiansäure in der Hitze auch wahre Ester geben wird; ich beabsichtige das zu untersuchen.

Dass das Methoxyl (Volum 35·3) nicht so wirksam ist wie die Nitrogruppe, wird ähnlich zu erklären sein wie das verschiedene Verhalten der Mesitylencarbonsäure und Mesitylessigsäure.³

¹ Die Unwirksamkeit des Hydroxyls (im Gegensatz zu Chlor oder Methyl) bei der Oximirung substituierter Chinone ist schon von K e h r m a n n (Journal für prakt. Chemie, N. F., 40, 261 [1889]) bemerkt worden und findet ebenfalls durch die Atomvolumina ihre einfache Erklärung.

² Monatshefte für Chemie, 13, 712 (1892).

³ V. Meyer und Sudborough, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 1587 (1894).

Wenn der Einfluss der Raumerfüllung benachbarter substituierter Gruppen durch die Auffassung des Esterificirungsprocesses nach Henry zu erklären ist, so ist zu erwarten, dass ähnliche Verhältnisse auch bei der Ersetzung des Carbonylsauerstoffes durch voluminöse Gruppen, z. B. bei der Darstellung von Imidoäthern, Amidinen oder Amidoximen (insbesondere mit substituirtem Imid-, beziehungsweise Oximwasserstoff) zum Vorschein kommen werden.¹ Auch Anlagerungsreactionen bei diorthosubstituirten Aldehyden könnten möglicherweise vergleichbare Erscheinungen darbieten.

Es scheint nicht ganz ausgeschlossen, dass auch zwischen der Anlagerungsfähigkeit des Carbonylsauerstoffes und der Fähigkeit der Säuren, Krystallwasser aufzunehmen, ein Zusammenhang besteht. Letztere Fähigkeit kommt ja besonders den sauerstoffhaltigen unter den organischen Verbindungen zu, und es ist wohl denkbar, dass das Krystallwasser die räumliche Nachbarschaft sauerstoffhaltiger Gruppen aufsucht (Salze ausgenommen). Indess ist in der vorliegenden Frage mit dieser Auffassung nicht viel anzufangen, da auch die Mehrzahl der von V. Meyer und Sudborough untersuchten esterificirbaren Säuren kein Krystallwasser enthält. Immerhin ist von den nicht esterificirbaren Säuren keine einzige in der zweiten Auflage von Beilstein's Handbuch als krystallwasserhaltig aufgeführt. Die Phloroglucincarbonsäure, welche ein Molekül Wasser bindet, kann nicht mit Sicherheit als nicht esterificirbar betrachtet werden, da sie dabei Kohlensäure abspaltet; überdies könnte die Krystallwasserbindung auf Rechnung der Hydroxyle gesetzt werden. Auch bei den Hemipinestersäuren stimmt diese Anschauung. Da alkylirtes Carboxyl die Bindung von Krystallwasser erfahrungsgemäss nicht begünstigt, ist die Wasserbindung nur dann wahrscheinlich, wenn das durch Chlorwasserstoff und Alkohol esterificirbare Carboxyl frei ist, also bei den α -Estersäuren, übereinstimmend mit der Erfahrung.

¹ Die Bildung von Imidoäthern aus Nitrilen wird schon durch einmalige Ortho-Substitution gehindert, wie Pinner (Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 23, 2917 [1890]) an den Nitrilen der Homophtalsäure, *i*-Xylidinsäure und α -Naphtoësäure gefunden hat.

Es sei noch daran erinnert, dass einige Phenole (beide Naphtole, Anthrol,¹ Phloroglucin²) durch Chlorwasserstoff und Alkohol ätherificirt werden. Die Friedel'sche Auffassung lässt sich auf diese Thatsache nicht anwenden, da die Bildung beispielsweise von Chlornaphtalin als Zwischenproduct kaum denkbar ist. Die von mir gemachte Annahme, dass die Reaction umso schwerer eintritt, je leichter die Ionenspaltung eintritt, trifft auch nicht zu. Zwar ist das verhältnissmässig stark saure *o*-Nitrophenol³ nicht ätherificirbar,⁴ aber Phenol, welches jedenfalls schwächer sauer ist als Phloroglucin, auch nicht. Das ist jedoch kein Beweis gegen die Friedel'sche Auffassung in ihrer Anwendung auf Säuren. Es ist wohl denkbar, dass bei den Phenolen im Gegensatz zu den Säuren die Reaction durch das gebildete Alkylchlorid bewirkt wird.

Die Henry'sche Auffassung könnte durch Annahme der intermediären Bildung eines Ketodihydrokörpers auf die Phenole übertragen werden. Gleichgiltig, ob man diese Hypothese annehmen mag oder nicht, scheint bis jetzt die Henry'sche Annahme sich den Thatsachen besser anzuschmiegen als die Friedel'sche.

In den vorstehenden Erörterungen über die Esterificirbarkeit mit Alkohol und Chlorwasserstoff ist übrigens noch ein vielleicht in Betracht kommender Umstand nicht erwähnt worden, nämlich die Geschwindigkeit der Esterificirung und der Verseifung des gebildeten Esters durch den Chlorwasserstoff. Ob hiedurch in einzelnen Fällen die Möglichkeit der Esterbildung in entscheidendem Masse beeinflusst wird, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden; doch liegt bis jetzt keine Thatsache vor, welche dafür sprechen würde.

¹ Liebermann und Hagen, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 15, 1427 (1882).

² Will und Albrecht, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 17, 2107 (1884).

³ Affinitätsconstanten siehe bei Bader, Zeitschrift für physikalische Chemie, 6, 296 (1890).

⁴ Liebermann und Hagen, l. c.

VII. Allgemeines über die Bildung der sauren Ester asymmetrischer Dicarbonsäuren.

Von den asymmetrischen Dicarbonsäuren ist ausser der Hemipinsäure nur die Camphersäure bezüglich der Esterbildung genauer untersucht. Die im folgenden gegebene Zusammenstellung der Reactionen zur Bildung saurer Ester kann daher nur als ein Versuch zur vorläufigen Orientirung in diesem Gebiete betrachtet werden.

Die zwei Reihen von sauren Camphersäureestern sind von Brühl durch die Vorsilben *ortho* und *allo* unterschieden worden. Die Bildungsweisen der Estersäuren der Hemipinsäure und Camphersäure zeigen wesentliche Verschiedenheiten. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf die Säure und die Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid geben bei der Camphersäure die gleiche (*ortho*-) Estersäure, bei der Hemipinsäure die beiden Isomeren; anderseits liefern die Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid und die Verseifung des Neutralesters bei der Camphersäure verschiedene Estersäuren, bei der Hemipinsäure die gleiche (α -) Estersäure.

Ich bezeichne im Folgenden als α -Estersäuren jene Estersäuren, welche die kleinere Affinitätsconstante haben. Auf Grund der Messungen von Walker¹ sind daher die *o*-Estersäuren der Camphersäure als α -Estersäuren, die *allo*-Estersäuren als β -Estersäuren zu betrachten.

Es muss vorausgeschickt werden, dass im Allgemeinen bei jeder Reaction die Bildung beider Isomeren möglich ist; das eine davon wird umso mehr überwiegen, je verschiedener die beiden Carboxyle sind. Das in geringerer Menge auftretende zweite Isomere ist im Folgenden nicht berücksichtigt, zumal nach den bisherigen Erfahrungen häufig das Hauptproduct derart überwiegt, dass das Nebenproduct überhaupt nicht sicher nachweisbar ist.

¹ Journal of the Chemical Society, 61, 1089 und 1094 (1892).

A. Einwirkung der Halogenalkyle auf saure Salze.

Diese Reaction soll nach den früher (V. B.) gegebenen Erörterungen α -Estersäuren liefern. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann gegenwärtig nur das Verhalten der Hemipinsäure angeführt werden.

B. Einwirkung von Alkoholen und Schwefelsäure auf die Säuren.

Nach der herrschenden Auffassung wird bei dieser Reaction Alkyl gegen Wasserstoff ausgetauscht, gleichgiltig, ob die Alkohole selbst oder die zuerst gebildeten Alkylschwefelsäuren auf die Säure einwirken. Bei der ersteren Annahme ist die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zu betrachten, welches die Vereinigung des als Ion abspaltbaren Wasserstoffes der Säure mit dem Hydroxyl des Alkohols bewirkt. Bei der zweiten Annahme ist die Reaction analog der unter A. besprochenen. Es ist daher anzunehmen, dass jenes Carboxyl in Reaction tritt, welches leichter Wasserstoff abgibt, oder mit anderen Worten, es ist die Bildung von α -Estersäuren zu erwarten. Das ist auch bei der Camphersäure der Fall.¹

Wenn die dargelegte Auffassung der Reaction richtig ist, so ist es als wahrscheinlich zu betrachten, dass jene einbasischen Säuren, welche mit Chlorwasserstoff nicht in die Ester übergeführt werden können, doch mit Schwefelsäure esterificirbar sind.

Bisher ist jedoch auch eine zweite Auffassung keineswegs ausgeschlossen, nämlich die, dass die Esterification mit Schwefelsäure gleich der mit Chlorwasserstoff eine Anlagerungsreaction ist.

Unter Umständen, nämlich wenn zweibasische Säuren unter den Versuchsbedingungen in Anhydrid übergehen, könnte die Esterification mit Schwefelsäure identisch werden mit der Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid.

¹ Malaguti, *Annalen der Pharmacie*, 22, 33 (1837) (siehe auch Brühl, *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, 24, 3409); Loir, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1852*, S. 464 und für 1853, S. 431; Walker, *Journal of the Chemical Society*, 61, 1088 (1892).

Das Verhalten der Hemipinsäure und *s*-Tribrombenzoësäure gegen Alkohol und Schwefelsäure spricht dafür, dass Schwefelsäure wie Chlorwasserstoff wirkt; näheres hoffe ich demnächst mittheilen zu können.

C. Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff auf die Säuren.

Welche Umstände den Verlauf dieser Reaction beeinflussen können, ist bereits im Abschnitt VI besprochen worden. Es ergab sich, dass unter Annahme der Friedel'schen Anschauung die Leichtigkeit der Abspaltung von Hydroxyl aus der Säure, auf Grund der Henry'schen Theorie dagegen die räumliche Configuration des Moleküls in Betracht kommt. Diese beiden Umstände stehen nicht in directem Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociirbarkeit der Carboxyle (der erstere wenigstens dann nicht, wenn die von mir früher unter Vorbehalt erwähnte Annahme aufgegeben wird, dass jenes Carboxyl leichter Hydroxyl abspaltet, dessen elektrolytische Dissociation geringer ist). Da aber die Affinitätsconstanten als Grundlage der Eintheilung in α - und β -Estersäuren angenommen wurden, ist es keineswegs nothwendig, dass alle asymmetrischen Dicarbonsäuren bei der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol β -Estersäuren als erstes Reactionproduct geben.

Die Camphersäure gibt in der That α -Estersäuren.¹ Das ist ein weiterer Grund gegen die erwähnte Annahme über die Hydroxylabspaltung als Hilfshypothese für die Friedel'sche Theorie. Es fehlt daher bis jetzt eine Hypothese, welche unter Zugrundelegung der Friedel'schen Theorie eine einheitliche Erklärung des Verhaltens der asymmetrischen Dicarbonsäuren und des Gesetzes von V. Meyer und Sudborough ermöglichen würde.

Die Theorie von Henry stimmt mit dem Verhalten der Hemipinsäure und der di-orthosubstituirten aromatischen Mono-

¹ Brühl, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 24, 3409 (1891); Friedel, ebendort, 25, Rf. 107 (1892); Haller, ebendort, 25, Rf. 665 (1892); Brühl und Braunschweig, ebendort, 25, 1807 (1892); Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 12, 23 (1893).

carbonsäuren überein. Ob sie auch das Verhalten der Camphersäure erklären kann, lässt sich aus verschiedenen Gründen nicht entscheiden. Erstens ist nicht sicher festgestellt, ob die α -Estersäuren das primäre Reactionsproduct sind. Zweitens ist die Constitution der Camphersäure nicht mit genügender Sicherheit bekannt und noch weniger die der Estersäuren. Brühl und Braunschweig¹ haben zwar Constitutionsformeln für letztere aufgestellt; doch sind ihre Gründe nicht genügend beweiskräftig, auch wenn die Ballo'sche Camphersäureformel richtig ist. Auch die Leitfähigkeiten der Estersäuren sind für die Constitutionsbestimmung vorläufig nicht verwertbar. Endlich fehlen vergleichbare Beobachtungen über die Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol bei verwandten Säuren, welche den Untersuchungen von V. Meyer und Sudborough über aromatische Säuren an die Seite gestellt werden könnten.

Auch die Beobachtungen an der *i*-Camphersäure² und Oxycamphocarbonsäure³ sind für den vorliegenden Zweck nicht verwertbar. Bisher steht daher keine Thatsache im Widerspruch mit der Annahme, dass bei asymmetrischen Dicarbonsäuren zuerst jenes Carboxyl esterificirt wird, dessen benachbarte Gruppen den kleineren Raum einnehmen.

D. Einwirkung von Alkoholen oder Natriumalkoholaten auf Säureanhydride.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride gibt Hemipinsäure ganz überwiegend, Camphersäure⁴ ausschliesslich α -Estersäuren. Vielleicht darf auch die Cinchomeronsäure⁵ angereicht werden, da die erhaltenen Estersäuren eine viel kleinere Affinitätsconstante besitzen als die freie Säure;⁶ wegen der mannigfachen Anomalien, welche bei den Affinitätscon-

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 1812 (1892).

² Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 107 (1892).

³ Haller, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 22, Rf. 576 (1889).

⁴ Brühl und Braunschweig, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 26, 286 (1893).

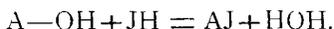
⁵ Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, 10, 157 (1889).

⁶ Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 389 (1889); Bethmann, ebendort. 5, 417 (1890).

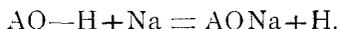
stanten stickstoffhaltiger Säuren beobachtet wurden,¹ ist dieser Schluss nicht ganz sicher, wenn auch die Bestimmung der Affinitätsconstanten der Cinchomeronsäure und ihrer Estersäuren keine besonders auffälligen Erscheinungen dargeboten hat.

Die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Camphersäureanhydrid hat ebenfalls α -Estersäuren ergeben.²

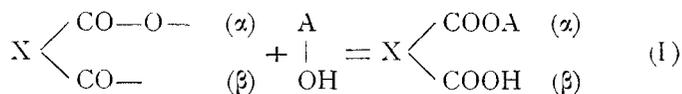
Dass Alkohole und Natriumalkoholate dieselben Estersäuren geben, erschwert die Erklärung des Reactionsverlaufes. Es erscheint am wahrscheinlichsten, dass Alkohole bei der Anlagerung an Säureanhydride in Alkyl und Hydroxyl gespalten werden, ähnlich wie bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren:



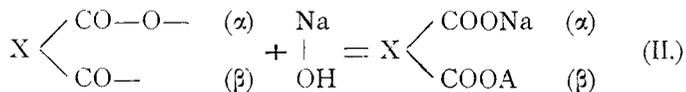
Als Spaltungsstücke der Natriumalkoholate sind dagegen dieselben Reste (AO und Na) anzunehmen, welche bei ihrer Bildung in Betracht kommen:



Nimmt man ferner an, dass bei der Anlagerung an Säureanhydride immer dieselbe Bindung zwischen Anhydridsauerstoff und Carboxyl gelöst wird, so würde die Bildung der Estersäuren nach den Gleichungen stattfinden:



und



das heisst, die Einwirkung von Alkohol und von Natriumalkoholat müsste verschiedene Estersäuren geben. Wenn das

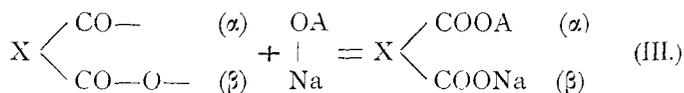
¹ Vergl. Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, 3, 386 (1889); Walden, ebendort, 8, 482 (1891).

² Cazeneuve, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, Rf. 87 (1893); Walker, Journal of the Chemical Society, 61, 1089 (1892), Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, 286 (1893), Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 12, 23 (1893).

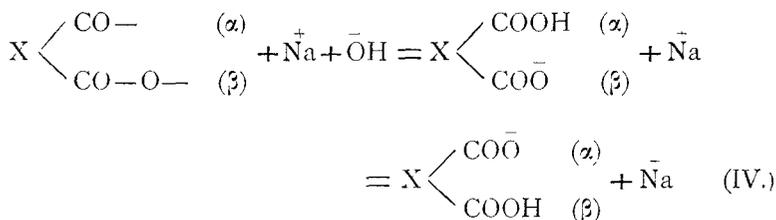
stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl mit α bezeichnet wird, so erklären die Formeln zwar die Reaction mit Alkohol, aber nicht mit Natriumalkoholat, da in beiden Fällen α -Estersäuren gebildet werden.

Zur Erklärung des Widerspruches mit der Erfahrung können folgende Annahmen dienen:

1. Die Aufspaltung der Anhydridbildung erfolgt in verschiedener Weise, je nachdem die Flüssigkeit sauer oder alkalisch ist; in saurer Lösung (Einwirkung von Alkohol) bleibt der Anhydridsauerstoff am Carbonyl des stärkeren Carboxyls wie in Gleichung I, in alkalischer Lösung (Einwirkung von Natriumalkoholat) ist es umgekehrt:



Diese Hypothese erklärt die Bildung der α -Estersäuren; sie erfordert jedoch bei der mit der Anlagerung des Natriumalkoholats analogen Bildung saurer Salze aus Anhydrid und Natriumhydroxyd die Annahme einer Umlagerung:



Da sich die Umlagerung nur auf Atome erstreckt, welche als Ionen abgespalten werden, scheint die Annahme einer solchen unbedenklich.

2. Bei der Reaction mit Natriumalkoholat wirkt dieses nicht selbst auf das Säureanhydrid ein, sondern beschleunigt katalytisch die Einwirkung des daneben vorhandenen Alkohols auf das Säureanhydrid. Die Aufspaltung des Anhydridringes ist dann in allen Fällen wie in Gleichung I anzunehmen und erklärt auch ohne Umlagerung die Bildung des sauren Natriumsalzes.

3. Die Spaltungsstücke des Alkoholmoleküls bei der in Rede stehenden Reaction sind nicht, wie bisher angenommen, A und OH, sondern AO und H, wie bei der Einwirkung von Natrium oder Säurechloriden auf Alkohole. Der Anhydridring muss dann so aufgespalten werden, dass der Anhydridsauerstoff am schwächeren Carbonyl bleibt, wie in Gleichung III. Bei der Bildung des sauren Natriumsalzes wäre dann wieder die in Gleichung IV dargestellte Umlagerung anzunehmen.

Eine Entscheidung lässt sich derzeit nicht treffen. Die Anlagerung der Alkohole an Säureanhydride bedarf zunächst umfassender experimenteller Prüfung. Es wird insbesondere von Interesse sein, zu erfahren, ob in allen Fällen Alkohol und Natriumalkoholat in gleichem Sinne wirken. Ich beabsichtige zunächst das Verhalten des Hemipinsäureanhydrids gegen Natriumalkoholate zu untersuchen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen der eben besprochenen Reaction und der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol ein Zusammenhang bestehen würde, wenn letztere nach Friedel zu erklären wäre und die nicht unwahrscheinliche Annahme sich bestätigen würde, dass die Bindung des Anhydridsauerstoffes leichter an jenem Carbonyl gelöst wird, welches leichter Hydroxyl abspaltet. Da schon die Versuchsergebnisse an der Hemipinsäure und Camphersäure zeigen, dass zwischen den beiden Reactionen kein Zusammenhang besteht (die Hemipinsäure gibt dabei isomere, die Camphersäure identische Estersäuren), so folgt daraus, dass die beiden Bedingungen für den Zusammenhang mit einander nicht verträglich sind. Hält man die zweite Bedingung für wahrscheinlich, so kann man nicht die Friedel'sche Theorie annehmen.

E. Unvollständige Verseifung der Neutralester.

Auf diesem Wege erhält man bei der Hemipinsäure α -Estersäuren, bei der Camphersäure β -Estersäuren.¹ Im ersteren

¹ Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 107 (1892); Brühl und Braunschweig, ebendort, 25, 1802—1810 (1892); Haller, ebendort, 25, Rf. 665 (1892).

Fall wird das schwächere, im letzteren Fall das stärkere Carboxyl verseift.

Daraus geht hervor, dass die Annahme von Brühl und Braunschweig,¹ derzufolge das stärkere Carboxyl auch das leichter verseifbare sein soll, nicht allgemein giltig ist. Es ist auch durchaus verständlich, dass die Abspaltung der Alkyle, welche keine Neigung haben, in den Ionenzustand überzugehen, anderen Gesetzen unterliegt als die des Wasserstoffes.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial stimmt dagegen mit folgendem Satz überein: Bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester wird jenes Carboxyl zuerst verseift, welches bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird; die beiden Reactionen liefern daher verschiedene Estersäuren. Das trifft zu bei der Hemipinsäure, Camphersäure, *i*-Camphersäure und Oxycamphocarbonsäure.

Wenn dieser Satz sich in grösserem Umfang bestätigt, so würde er darauf hinweisen, dass beide Reactionen analog sind. Man kann z. B. annehmen, dass bei der Verseifung mit Kali zuerst Anlagerung von Kaliumhydroxyd an den Carbonylsauerstoff und dann Abspaltung von Alkohol eintritt. Wenn das richtig ist, so ist zu erwarten, dass die Ester der durch Chlorwasserstoff und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseift werden.

Die Verseifung mit Kali und mit Chlorwasserstoff verläuft bei dem Hemipinsäuremethylester qualitativ gleich. Ob das bei anderen Dicarbonsäureestern auch der Fall ist, kann nur durch den Versuch festgestellt werden; wird ja doch der quantitative Verlauf der Verseifung durch Basen und durch Säuren von der Natur des Esters in verschiedener Weise beeinflusst.²

Die Erörterungen des Abschnittes VII. führen zu dem Schluss, dass die Bildung der Estersäuren asymmetrischer Dicarbonsäuren nur zum Theil (Reactionen A und vielleicht D)

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 1811 (1892).

² De Hemptinne, Zeitschrift für physikalische Chemie, 13, 561 (1894); Lowenherz, ebendort, 15, 389 (1894).

durch die elektrolytische Dissociirbarkeit der Carboxyle bestimmt wird. Ebenso wenig kann irgend ein anderer Gesichtspunkt alle Reactionen einheitlich erklären, da die Esterificirung der Hemipinsäure und der Camphersäure ebenso wenig analog verläuft, wenn man die α -Hemipinestersäuren und die *allo*-Camphersäureester als zusammengehörig betrachtet.

VIII. Constitution der Hemipinestersäuren.

Die in dieser Abhandlung benützten Constitutionsformeln der Hemipinestersäuren stehen mit den Bildungsweisen und dem Verhalten dieser Körper in guter Übereinstimmung. Nur die Zersetzung des α -hemipinmethylestersäuren Silbers bei 200° macht die in diesem Falle recht wahrscheinliche Annahme einer Umlagerung nöthig. Nimmt man an, dass beide Reihen von Estersäuren echte Carbonsäuren sind, so ist ihre Constitution schon durch die Affinitätsconstanten unzweifelhaft bestimmt. Denn unsere Kenntnisse über die Affinitätsconstanten der aromatischen Säuren machen es unmöglich, der stärkeren Estersäure die Formel



zuzuschreiben. Auch die Erklärung der Bildungsweisen würde bei einer Vertauschung der Formeln grössere Schwierigkeiten machen. Insbesondere würde die Beziehung zwischen dem Verhalten der Hemipinsäure gegen Alkohol und Chlorwasserstoff und der Regel von V. Meyer und Sudborough entfallen. Es sei ferner an die Bemerkungen über die Eisenreaction (V, Einleitung) erinnert.

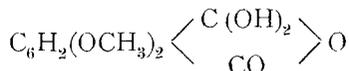
Derartige Gründe für die Constitution der Hemipinestersäuren sind wichtig, weil die Constitution der in α -Hemipinestersäuren überführbaren Opiansäureester noch nicht ganz sicher gestellt ist. Die angenommene Constitution der Opiansäureester¹ beruht auf ihrer Bildung aus opiansauren Salzen und Jodalkylen, sowie aus Opiansäurechlorid und Alkoholen, auf ihrer Beständig-

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie, 13, 252 und 702 (1892), dann Abschnitt VI dieser Mittheilung.

keit gegen Wasser (Unterschied von den ψ -Ethern), dem Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen Chlorwasserstoff und Alkohol, endlich darauf, dass die isomeren ψ -Ester aus Opiansäure und Alkoholen mit besonderer Leichtigkeit entstehen und ihre Bildung durch Schwefeldioxyd erschwert wird. Keiner dieser Gründe kann als völlig beweisend betrachtet werden.

Nun hat kürzlich Stabil¹ die analogen Ester der Phtalaldehydsäure untersucht und gefunden, dass die aus dem Silbersalz bereiteten Ester mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin viel schwerer reagiren als die isomeren; daher betrachtet er sie als ψ -Ester. Nach dem gegenwärtigen Stand meiner Versuche über das Verhalten der Opiansäureester, über die ich bald hoffe berichten zu können, habe ich jedoch keinen Grund, die Formeln derselben zu ändern; insbesondere reagirt der bei 103° schmelzende ψ -Methylester viel langsamer mit Phenylhydrazin als der bei 82—84° schmelzende wahre Ester. Wenn man die Hemipinestersäuren als wahre Carbonsäuren ansieht, so ist der Zusammenhang zwischen den α -Estersäuren und den wahren Opiansäureestern ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formeln der Opiansäureester. Die Frage, ob Opiansäure und Phtalaldehydsäure sich bei der Esterificirung wirklich verschieden verhalten, bedarf wohl noch genauerer experimenteller Prüfung.

Es erübrigt nun noch zu erwägen, ob die Hemipinestersäuren als Abkömmlinge des Dioxy lactons



betrachtet werden können. Nimmt man zunächst an, dass beide Estersäuren Monoalkyläther des Dioxy lactons wären, so wird die Isomerie wieder auf der Stellung des Alkyls beruhen, entsprechend den Formeln

¹ Recherches sur l'acide orthoaldéhydrophtalique (Thèse), Genève, 1894. p. 25—33. Ich bin Herrn Prof. Grabe und Herrn Stabil für die Zusendung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Nimmt man dagegen an, dass der einen Reihe (wegen der Affinitätsconstanten natürlich der β -Reihe) die Estersäureformel, der anderen (α -) Reihe (wegen der Bildung aus Hemipinsäureanhydrid) die Formel der Dioxy-lactonmonoalkyläther zukomme, so wäre zu erwarten, dass sich die beiden Reihen bezüglich der Leichtigkeit der Spaltung in Hemipinsäureanhydrid und Alkohol beträchtlich unterscheiden, was nicht der Fall ist. Ferner wäre nicht verständlich, warum gerade die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Hemipinsäure zuerst β -Estersäuren, also wahre Estersäuren liefert, da doch diese Reaction auch bei einbasischen Säuren wahrscheinlich unter intermediärer Anlagerung von Alkohol an den Carbonylsauerstoff verläuft.

Der Übergang der β -Estersäuren durch die Neutralester in die α -Säuren lässt sich durch keine der eben besprochenen Auffassungen einfach erklären.

Die Dioxy-lactonformel ist daher nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse über die Hemipinsäureester als unwahrscheinlich zu betrachten.¹ Da sie unter Anderem die Existenz isomerer Neutralester erwarten lässt und auch zum Theil ein anderes Verhalten der Ester und Estersäuren bedingen würde als die Dicarbonsäureformel, beabsichtige ich die Einwirkung von Natriumalkoholaten, Ammoniak u. s. w. auf die Hemipinsäureester zu untersuchen.

Die sogenannten physikalischen Isomerien, welche bei mehreren Hemipinestersäuren beobachtet wurden, bieten keine genügende Veranlassung, etwa den labilen Formen die Dioxy-lactonformel zuzuschreiben, da es viele organische Körper gibt, bei denen eine structurechemische Erklärung dieser Erscheinung aussichtslos ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹ Vergl. auch Monatshefte für Chemie, 13, 265 (1892).