

Über die Dimorphie der α -Hemipinmethylestersäure

von
Dr. Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1897.)

Wie ich bereits kurz mitgetheilt habe,¹ existirt von der α -Hemipinmethylestersäure, deren Schmelzpunkt bei 121—122° gefunden worden war,² noch eine zweite Modification vom Schmelzpunkt 138°. Dieselbe wurde zufällig erhalten, als unreine Substanz vom Schmelzpunkt 112—115 $\frac{1}{2}$ ° (entwässert) aus Äther umkrystallisirt wurde. Die erste Krystallisation schmolz getrocknet bei 134 $\frac{1}{2}$ —136 $\frac{1}{2}$ °, zeigte also nahezu den Schmelzpunkt der reinen β -Hemipinmethylestersäure. Trotzdem gab sie die Eisenreaction der α -Estersäure; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie bei 121—122°. Es konnte hiernach kein Zweifel sein, dass nicht β -Estersäure, sondern eine zweite Modification der α -Estersäure vorlag. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist die höherschmelzende Form als die stabile (bei Zimmertemperatur) zu betrachten.

Eigenschaften der höherschmelzenden Form der α -Hemipinmethylestersäure.

Die höherschmelzende Form der α -Hemipinmethylestersäure krystallisirt aus Äther gewöhnlich in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. In Wasser aufgelöst gibt sie genau dieselbe Reaction mit Eisenchlorid, wie die bei 121—122° schmelzende Modification.³

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 422 [1897].

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 362 [1882].

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 93 [1895].

Der Schmelzpunkt der im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 138°, also fast zusammenfallend mit dem Schmelzpunkt der β -Hemipinmethylestersäure.¹ Nicht selten wird der Schmelzpunkt etwas niedriger und weniger scharf gefunden; er lässt sich dann durch blosses Verreiben erhöhen. Beispielsweise schmolz die Probe, deren Schmelzpunkt in der Einleitung zu 134 $\frac{1}{2}$ —136 $\frac{1}{2}$ ° angegeben wurde, nach dem Verreiben und Trocknen im Vacuum bei 135 $\frac{1}{2}$ —137°, nach abermaligem Verreiben bei 137—138°; die beiden letzten Schmelzpunkte wurden neben einander bestimmt, so dass ihre Verschiedenheit nicht bezweifelt werden kann. Ein anderer Theil der bei 134 $\frac{1}{2}$ —136 $\frac{1}{2}$ ° schmelzenden Probe zeigte nach dem Zerreiben und Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 137 $\frac{1}{2}$ —138°. Es scheint, dass kleine Mengen der bei 121—122° schmelzenden Form der stabilen lange beigemengt bleiben können und nur bei sehr gutem Verreiben oder beim Erhitzen rasch und vollständig in die höher schmelzende Form übergehen. Eine zweite Beobachtung, die in diesem Sinne gedeutet werden kann, ist folgende. Eine aus Äther krystallisirte Probe schmolz bei 121—138°, nach längerem Liegen aber bei 130—133°; sie bestand aus fast reiner α -Estersäure; denn als sie aus Äther umkrystallisirt wurde, gab sie drei Fractionen mit den Schmelzpunkten 121 $\frac{1}{2}$ bis 122° (Gewicht 0·70 g), 137—138° (0·14 g) und 109—114° (0·14 g). Alle drei Fractionen gaben die Eisenreaction der α -Estersäure.

Aus Äther krystallisirt die stabile Form mit einem Molekül Krystallwasser. Die Bestimmung wurde mit derselben bei 134 $\frac{1}{2}$ bis 136 $\frac{1}{2}$ ° schmelzenden Probe ausgeführt, welche bereits erwähnt wurde und auch zu der im Folgenden mitzutheilenden Krystallmessung diente.

0·1868 g der zerriebenen lufttrockenen Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0·0134 g Wasser oder 7·17%. Die Formel $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ verlangt 6·98%. Als die Probe dann während 40 Minuten auf 100° erhitzt wurde, fand eine Gewichtsabnahme von 0·0004 g statt, welche theils auf Rechnung der Wägefehler, theils auf Rechnung der von mir früher²

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 365 [1882].

² Monatshefte für Chemie, 16, 94 [1895].

nachgewiesenen Zersetzlichkeit der α -Hemipinmethylestersäure bei 100° zu setzen ist.

Der Krystallwassergehalt der stabilen Form der α -Hemipinmethylestersäure stimmt also mit dem der bei 121—122° schmelzenden überein. Beide Formen stimmen auch darin überein, dass sie krystallwasserhältig um 100° schmelzen. Die zur mitgetheilten Wasserbestimmung verwendete Probe schmolz krystallwasserhältig grösstentheils bei 98—102°, vollständig jedoch erst bei 115°.

Umwandlung der beiden Formen in einander.

Dass die bei 138° schmelzende Substanz als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile anzusprechen ist, geht daraus hervor, dass beim Verreiben derselben mit bei 121—122° schmelzender Substanz die hochschmelzende Modification entsteht.

Zweimal wurden Proben der niedrighschmelzenden Form mit Spuren der hochschmelzenden Form in wasserfreiem Zustande verrieben. Der Schmelzpunkt des Gemisches entsprach in einem Fall scharf der hochschmelzenden Form. Im anderen Fall schien die Umlagerung nicht ganz vollständig zu sein; denn bei 119° fand theilweises Erweichen statt, in der Hauptsache trat aber das Schmelzen erst bei 136—138° ein. Dieser Schmelzpunkt wurde zweimal mit gleichem Resultat bestimmt. Dies geschah wegen der von mir bereits bei der Besprechung der Dimorphie der α -Hemipin-*n*-Propylestersäure¹ erwähnten Möglichkeit, dass Umlagerung erst während der Schmelzpunktbestimmung eintritt. Da die öfters wiederholte Schmelzpunktbestimmung der zum Verreiben verwendeten niedrighschmelzenden Substanz ohne Schwierigkeit 121—122° ergab, erblicke ich in der Übereinstimmung der zwei Bestimmungen einen genügenden Beweis dafür, dass keine Umlagerung bei der Schmelzpunktbestimmung eintrat, sondern das Gemisch bereits nach dem Verreiben im Wesentlichen aus der höherschmelzenden Form bestand.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 118 [1895].

Ebenso wurden zweimal entwässerte Proben der hochschmelzenden Form mit geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form verrieben und am Gemisch scharf der Schmelzpunkt der hochschmelzenden Form beobachtet. Bei einem dritten Versuch, wo die Substanzen krystallwasserhältig verrieben wurden, wurde allerdings der Schmelzpunkt minder scharf ($137-138^{\circ}$ mit theilweisem Erweichen bei 120°) erhalten.

In allen Fällen wurde das Gemisch nach dem Verreiben einige Stunden in den Vacuumexsiccator gestellt und dann erst der Schmelzpunkt bestimmt.

Um zu erfahren, ob bei niedrigerer Temperatur die Umlagerung der hochschmelzenden Form in die niedrigschmelzende möglich ist, also Enantiotropie mit einem unter der Zimmertemperatur liegenden Umwandlungspunkt vorliegt, habe ich eine Probe bei 138° schmelzender entwässerter Substanz in der Reibschale im Vacuum in eine Schale mit verdunstendem Äther gestellt, dann mit einer Spur niedrigschmelzender Substanz verrieben und nochmals abgekühlt. Der Schmelzpunkt lag dann bei $110-133^{\circ}$. Dies scheint die Annahme der Enantiotropie zu rechtfertigen; die α -Hemipinmethylestersäure würde sich also der α -Hemipin-*n*-Propylestersäure¹ analog verhalten.

Die Annahme einer derartigen Enantiotropie wird auch dadurch gestützt, dass beim Verreiben der beiden Modificationen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels und nachfolgendes Verdunsten im Vacuum schwankende Resultate erhalten wurden.

Als Proben der hochschmelzenden Form mit geringen Mengen der niedrigschmelzenden unter Wasser verrieben wurden, hinterblieb nach dem Verdunsten und Trocknen im Vacuum zweimal die niedrigschmelzende und zweimal die hochschmelzende Modification, und zwar in allen Fällen mit vollkommen scharfem Schmelzpunkt. Die früher erwähnte, bei $110-133^{\circ}$ schmelzende Probe zeigte nach dem Verreiben mit Äther und Verdunsten im Vacuum den Schmelzpunkt 137° . Eine Probe vom Schmelzpunkt $120-122^{\circ}$ wurde beim Ver-

¹ L. c.

reiben mit Benzol und einem Krystall der höherschmelzenden und Verdunsten des Benzols im Vacuum nur theilweise umgelagert, obwohl bei diesem Versuche die Menge der zugesetzten höherschmelzenden Substanz grösser war als bei den früher erwähnten Versuchen ohne Lösungsmittel; der Schmelzpunkt des Productes wurde bei zwei Bestimmungen zu $120\text{--}137^\circ$ und $119\text{--}138^\circ$ gefunden. Als aber dieses unscharf schmelzende Product jetzt mit lauwarmem Benzol verrieben und das Benzol im Trockenschrank bei 80° verdunstet wurde, gaben zwei Bestimmungen die scharfen Schmelzpunkte $137\text{--}138^\circ$ und 138° .

Beim Umkrystallisiren aus Wasser habe ich aus der hochschmelzenden Form bisher immer die niedrig schmelzende erhalten. Dagegen krystallisirte aus ätherischer Lösung trotz Einsatz der niedrig schmelzenden Modification bisweilen die hochschmelzende aus; aus Benzol wurde im gleichen Fall einmal eine Krystallisation vom Schmelzpunkt $120\text{--}138^\circ$ erhalten.

Verschiedene der im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen zeigen, dass die Umwandlung der niedrighschmelzenden Form in die hochschmelzende bei Zimmertemperatur sehr langsam verläuft, wenn nicht sehr innige Berührung hergestellt wird. Dafür bezeichnend ist auch folgende Beobachtung.

Eine Probe in feinen Nadeln krystallisirter Estersäure vom Schmelzpunkt $120\text{--}122^\circ$ wurde mit Benzol übergossen, ein Krystall vom Schmelzpunkt $134\frac{1}{2}\text{--}136\frac{1}{2}^\circ$ eingetragen und das Ganze eine Woche stehen gelassen. Dann wurde filtrirt und der grössere Krystall von den Nadeln getrennt. Die Schmelzpunktbestimmungen ergaben $137\text{--}138^\circ$ und $121\text{--}122^\circ$. Jedenfalls waren also beide Formen im Wesentlichen neben einander bestehen geblieben; ob ein Wachstum des hochschmelzenden Krystalls stattgefunden hat, habe ich nicht constatirt.

Infolge der Auffindung der bei 138° schmelzenden Form der α -Hemipinmethylestersäure kann die von mir früher¹ ge-

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 128 [1895].

machte Bemerkung, dass bei den physikalisch isomeren Hemipinestersäuren die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modification mit der Grösse des Alkyls zu wachsen scheine, nicht aufrecht erhalten werden.

Krystallographische Vergleichung der beiden Formen.

Die Krystallform der α -Hemipinmethylestersäure ist bereits von v. Lang¹ untersucht worden. Hiezu hatte eine Probe gedient, die ich aus Benzol erhalten hatte² und deren Schmelzpunkt nicht besonders bestimmt worden war; es ist daher zweifelhaft, auf welche der beiden Modificationen die Messung sich bezog. Ich habe mich daher bemüht, von beiden Formen messbare Krystalle zu erhalten, für deren Untersuchung ich Herrn Dr. Karl Grosch, Assistenten am mineralogischen Museum der Wiener Universität, zu Dank verpflichtet bin.

Zur Untersuchung kamen:

I. Die mehrfach erwähnte, aus Äther krystallisirte Probe, welche bei $134\frac{1}{2}$ — $136\frac{1}{2}$ °, nach dem Trocknen bei 100° bei $137\frac{1}{2}$ —138° schmolz und zufolge der im Vorhergehenden mitgetheilten Analyse ein Molekül Krystallwasser enthielt.

II. Eine Probe, welche aus ätherischer Lösung nach Einsaat der niedrighschmelzenden Modification erhalten worden war, den Schmelzpunkt 118—120° zeigte und ebenfalls ein Molekül Krystallwasser enthielt, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht:

0·1757 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0·0123 g Wasser oder 7·00%.

Über die Resultate der Krystalmmessung theilte mir Herr Dr. Grosch Folgendes mit:

»Die Krystalle der α -Hemipinmethylestersäure, welche Dr. Wegscheider mit den Schmelzpunkten 118—120° und $134\frac{1}{2}$ bis $136\frac{1}{2}$ ° gezogen und dem mineralogischen Museum der k. k. Wiener Universität zur Messung und zum Vergleiche mit den von V. v. Lang gemessenen Krystallen übergeben hat, stimmen unter sich im Allgemeinen überein.

¹ Sitzungsber. der Wiener Akademie, 102, II a, 871 [1893].

² Monatshefte für Chemie, 3, 362 [1882].

Die Winkel waren bei beiden Arten von Krystallen in Folge der mangelhaften Flächensignale zu ungenau messbar, um einerseits eine Gleichheit mit den Messungen v. Lang's zu erhalten, oder anderseits einen Einfluss der verschiedenen Schmelzpunkte auf die Krystallisation sicher feststellen zu können.

Die Formenausbildung ist an den Krystallindividuen des Autors fast dieselbe wie sie v. Lang angibt. Formen: 100, 010, $\bar{1}10$, $\bar{1}01$, $0\bar{1}1$.

100 war nicht immer und sehr untergeordnet ausgebildet, ebenso $\bar{1}10$. $0\bar{1}1$ war meist gut entwickelt, 010 fast immer skelettartig und vorherrschend.

Nach der Fläche 011 zeigte sich vollkommene Spaltbarkeit.

Die Auslöschungsschiefe wurde bei beiden Krystallarten auf 010, bezogen auf die Kante 010:110, mit 71° bestimmt.

An Krystallen vom Schmelzpunkte $134\frac{1}{2}$ — $136\frac{1}{2}^\circ$ wurden folgende Winkel beobachtet:

Indices	v. Lang		Autor
	beobachtet	gerechnet	beobachtet
110:010	* $46^\circ 33'$	$46^\circ 33'$	$46^\circ 15'$
010: $\bar{1}10$	—	45 34	45 46
101: $\bar{1}01$	* 92 44	92 44	92 5
010: $0\bar{1}1$	—	124 40	123 55
$0\bar{1}1:0\bar{1}0$	—	55 20	56 5
010; 101	76 50	77 1	76 00
101: $0\bar{1}0$	103 10	102 59	104 00
110:101	* 43 26	43 26	43 54
101: $0\bar{1}1$	61 28	61 57	61 32
$0\bar{1}1:\bar{1}\bar{1}0$	75 00	74 37	74 34
110: $\bar{1}01$	—	105 40	104 50
$\bar{1}01:\bar{1}\bar{1}0$	75 00	74 20	75 30
$\bar{1}\bar{1}0:0\bar{1}1$	—	58 37	59 00
$0\bar{1}1:\bar{1}01$	—	73 54	73 00
$\bar{1}01:\bar{1}10$	—	47 29	48 00

Die Krystalle vom Schmelzpunkte 118—120° zeigen einige grössere Abweichungen von den Winkeln nach v. Lang, welche Abweichungen nicht in der Ungenauigkeit der Messungen, sondern hauptsächlich in einer Drehung der *b*-Axe begründet sein dürften.

Krystalle vom Schmelzpunkte 134 $\frac{1}{2}$ —136 $\frac{1}{2}$ °			118—120°	
v. Lang			Autor	
Axenverhältniss	$a:b:c = 0.9105:1:1.0269$		$a:b:c = 0.9342:1:0.9941$	
Axenwinkel	$\xi 112^{\circ}27', \eta 102^{\circ}2', \zeta 95^{\circ}25'$		$\xi 107^{\circ}45', \eta 101^{\circ}50', \zeta 107^{\circ}40'$	
Indices	gerechnet	beobachtet	gerechnet	beobachtet
100:010	90°57'	—	95°20'	—
010:001	68 10	—	73 35	—
001:100	79 13	—	80 14	—
100:110	44 24	* 44 24	46 50	} * 95°20'
110:010	46 33	* 46 33	48 30	
010: $\bar{1}$ 10	45 34	45 11	42 8	
$\bar{1}$ 10: $\bar{1}$ 00	43 29	43 52	42 32	43 5
100:101	38 30	* 38 30	39 10	—
101:001	40 43	} * 92 44	40 44	—
001: $\bar{1}$ 01	52 1		49 46	—
$\bar{1}$ 01: $\bar{1}$ 00	48 46		50 20	* 50 20
010:011	33 53	—	37 43	37 00
011:001	34 17	—	35 52	—
001:0 $\bar{1}$ 1	56 30	—	52 25	—
0 $\bar{1}$ 1:0 $\bar{1}$ 0	55 20	—	54 00	* 54 00
010: $\bar{1}$ 01	72 15	—	72 55	* 72 55
$\bar{1}$ 01:0 $\bar{1}$ 0	107 45	—	107 5	—
$\bar{1}$ 10: $\bar{1}$ 01	47 29	—	49 52	—
$\bar{1}$ 01:0 $\bar{1}$ 1	73 54	—	72 20	* 72 20
0 $\bar{1}$ 1:1 $\bar{1}$ 0	58 37	—	57 48	—

Nach diesen Mittheilungen des Herrn Dr. Grosch ist es sehr wahrscheinlich, dass die von v. Lang gemessenen Krystalle der hochschmelzenden Modification angehörten und dass die Krystallformen der beiden Modificationen der α -Hemipin-

methylestersäure verschieden sind, insbesondere auch bezüglich der Lage der *b*-Axe gegen die *ac*-Ebene. Die beiden Formen der α -Hemipinäthylestersäure,¹ welche dem monoklinen System angehören, unterscheiden sich ebenfalls insbesondere durch die Grösse des Winkels zwischen den in der Symmetrieebene liegenden Axen.

Somit sind jetzt von allen drei bisher dargestellten α -Hemipinestersäuren zwei Formen bekannt; die β -Estersäuren dürften sich ebenso verhalten, da bei der β -Propylestersäure physikalische Isomerie bereits nachgewiesen ist.² Aus der β -Methylestersäure habe ich bisher durch Umkrystallisiren aus Wasser keine zweite Modification erhalten können; doch dürften andere Lösungsmittel eher Erfolg versprechen, da auch bei der β -Propylestersäure (abweichend von der α -Methylestersäure) aus Wasser die höherschmelzende Form erhalten wird.

Bezüglich der Frage, ob den im Vorstehenden als physikalische Isomere bezeichneten Modificationen der Hemipinestersäuren etwa verschiedene Constitutionsformeln (wahre Estersäuren und Dioxylactonäther) zuzuschreiben sind, bieten die in dieser Mittheilung beschriebenen Beobachtungen keine genügende Veranlassung, von dem von mir früher³ eingenommenen Standpunkte abzugehen. Doch will ich nicht verhehlen, dass einige der mitgetheilten Beobachtungen (unter Anderem auch jene, welche ich als Anzeichen von Enantiotropie angesehen habe) vielleicht als Umlagerung der höherschmelzenden in die niedrigerschmelzende Modification durch Wasser aufgefasst und dass ein solcher spezifischer Einfluss des Wassers als Stütze für die Annahme einer Constitutionsverschiedenheit betrachtet werden könnte.

¹ v. Lang, Monatshefte für Chemie, 3, 369 [1882] und Heberdey, Monatshefte für Chemie, 16, 107 [1895].

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 121 [1895].

³ L. c. S. 152.