

20. Fritz v. Bruchhausen und Heinz Hoffmann: Zur Kenntnis des Oreoselons.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig,
(Eingegangen am 17. Dezember 1941.)]

Vor einiger Zeit haben wir über die Synthese der Dihydro-oreoselonsäure berichtet¹⁾. Wir fanden für die synthetische Säure einen höheren Schmelzpunkt, als E. Späth, K. Klager und C. Schlösser²⁾ für die aus natürlichem Oreoselon dargestellte Säure ermittelten, und gaben an, daß wir durch Hochvakuumsublimation letztere gleichfalls auf den höheren Schmelzpunkt bringen konnten.

Diese Angaben werden von E. Späth, K. Kromp und F. Liebherr³⁾ bestritten. Sie stellen fest, daß der Schmelzpunkt der Dihydro-oreoselonsäure stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig sei und man Schmelzpunkte von 160—174° erhalten könne. Es liegen hier die Verhältnisse also ähnlich wie bei der Acetyl-salicylsäure, bei der man Schmelzangaben über Schmelzpunkte von 118—135° finden kann und bei der sogar Differenzen von 11° bei Schiedsanalysen an der gleichen Probe auftraten. Auch das Oreoselon selbst zeigt ähnliche Verhältnisse. Die Schmelzpunktangaben lauten von 156° bis 178°, wobei zwar die meisten Angaben sich zwischen 173° und 178° bewegen.

Offenbar handelte es sich bei Bestimmungen von Zersetzungspunkten nicht um Präzisionsmessungen; das ist anscheinend sogar bei scharf schmelzenden Substanzen nicht immer der Fall. Als wir nämlich unsere Arbeitsweise an einer Testsubstanz an geeichten Thermometer überprüften, stellten wir bei der Bernsteinsäure einen korrigierten Schmelzpunkt von 186° fest, während die Tabelle der Eichsubstanzen⁴⁾ den korr. Schmelzpunkt von 182.7° angibt. Aber in der Haupttabelle des gleichen Werkes wird der Schmelzpunkt zu 185° korr. angegeben. Dieser wird auch in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie angeführt. Wir haben auf diese Tatsachen hingewiesen, um zu zeigen, daß man aus der Angabe eines höheren Schmelzpunktes nicht die Folgerung abzuleiten braucht, daß wir „einen scheinbar gemachten Fehler“ hervorheben und ihn durch die Angabe der Sublimationsfähigkeit der Dihydro-oreoselonsäure noch „hätten betonen“ wollen. Aus unserer bescheidenen Angabe, wir hätten einen etwas höheren Schmelzpunkt gefunden, wird man das wohl nicht folgern können. Wenn wir Unterschiede hätten hervorheben wollen, so hätten andere Angaben das besser vermocht.

So schied sich die synthetische Säure aus der alkalischen Lösung nach dem Hydrieren des Isopropyliden-furocumarins sofort in kristallinisch¹⁾ Form ab, während die natürliche Säure in ölgiger Form anfällt, die erst durch Reiben mit dem Glasstab fest wird. Weiter ließ sich erstere mit Leichtigkeit aus verdünntem Alkohol umkristallisieren, während E. Späth, K. Klager und C. Schlösser die weitere Reinigung durch Umfällen aus Alkohol-Wasser vornahmen, was wohl nicht als ideale Reinigung bezeichnet werden kann. Weiter gab unsere Substanz bei der Schmelzpunktsbestimmung eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der sich bisweilen Krystalle beim Erkalten ausschieden,

¹⁾ B. 74, 1587 [1941].

²⁾ B. 64, 2203 [1931].

³⁾ B. 74, 1789 [1941].

⁴⁾ Kempf-Kutter, Schmelzpunktstabellen, S. 661.

während die natürliche Säure sich erheblich bräunte und trübte und Rekristallisation nie eintrat. Diese Unterschiede haben wir durchaus nicht begrüßt, sie erschwerten lediglich die Identifizierung der synthetischen mit der natürlichen Säure.

Wir können auch bei der synthetischen Säure feststellen, daß das Erhitzungstempo von Einfluß auf den Zersetzungspunkt ist, und bei einer Temperatursteigerung von 20° in der Minute fanden wir jetzt statt 185° etwa 180° (korr.). Wir hatten uns aber den Späthschen Angaben insofern angepaßt, als wir bei der natürlichen, durch Umfällen gereinigten Substanz etwas schneller erhitzen mußten, um den von E. Späth, K. Klager und C. Schlösser erhaltenen Schmelzpunkt von 173—174° zu erreichen, und dieses Tempo haben wir auch bei der synthetischen Säure gewählt. Im übrigen gaben wir korrigierte Schmelzpunkte an, während Späth alle Schmelzpunkte bis auf einen, beim Dihydro-oreoselon, unkorrigiert angibt.

Unsere Angabe, daß die Dihydro-oreoselonsäure im Hochvakuum unzersetzt bei einer Badtemperatur von 150—170° sublimiere, bezeichnen E. Späth, K. Kromp und F. Liebherr als unrichtig. Wir haben nun erneut unsere Angaben überprüft und vollkommen bestätigt gefunden. Bei einer Badtemperatur von 165° (Aluminiumblock) haben wir nunmehr 6-mal hintereinander nicht eine Spur von Wasserabspaltung zum Lacton feststellen können. Die Temperatur innerhalb der zur Sublimation benutzten Kugelhöhle liegt bei unserer Anordnung um 12° tiefer, was wohl normal ist.

Wir haben z. B. das Sublimationsrohr mit 40 mg (eine größere Menge der natürlichen Säure stand uns nicht zur Verfügung) auf der analytischen Waage gewogen, und der Hochvak.-Sublimation bei 0.01 mm Druck unterworfen. Das Gewicht war nach Beendigung der Sublimation bis auf 0.03 mg konstant geblieben, während eine Wasserabspaltung einen Verlust von 2.7 mg ergeben mußte.

Das Sublimat war in Bicarbonatlösung löslich, während das Lacton nach Späths Angaben nicht darin löslich ist.

Der Mischschmelzpunkt mit der Ausgangssäure ist unverändert, während diese mit dem Lacton sowohl nach Späth als auch nach eigenen Befunden eine starke Schmelzpunktserniedrigung gibt.

4.751 mg Sbst.: 11.070 mg CO₂, 2.550 mg H₂O.⁵⁾

C₁₄H₁₆O₅ (Säure). Ber. C 63.60, H 6.12.

C₁₄H₁₄O₄ (Lacton). „ „ 68.25, „ 5.73.

Gef. „ 63.55, „ 6.01.

Eine Neigung zur Lactonisierung ist demnach, wie wir behaupteten, unter den von uns angegebenen Bedingungen nicht zu erkennen. Dabei dauerte die Sublimation über 2 Stdn., so daß also für eine Wasserabspaltung genügend Zeit zur Verfügung gestanden hätte. Auch eine Erhöhung des Luftdruckes auf 0.15 mm hatte kein anderes Ergebnis.

Gegenüber den Angaben der Wiener Autoren, daß unsere Ergebnisse unrichtig wären, stellen wir fest, daß sie jederzeit reproduzierbar und zutreffend sind.

⁵⁾ Elementaranalyse von Schoeller, Berlin.