Schmelzpunkt fanden wir in Uebereinstimmung mit der Angabe Blank's bei 116° (v. Baeyer 120—121°).

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$	Gefunden
C	64,39	64,76
H	5,37	5,85
N	6,82	7,18

Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut
der Universität zu Marburg.

Ueber das Condensationsproduct des Chlorals
mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester und eine
Synthese des Meconins;

von *Paul Fritsch*.

(Eingelaufen am 24. Juni 1898.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über die Condensations-
producte des Chlorals mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxy-
benzoësäureestern und deren Umwandlungsproducte, welche in
den nachstehenden Formeln ihren Ausdruck finden:

Wofern es nun gelang, das Chloral in analoger Weise
auch mit 2,3-Dimethoxybenzoësäureester zu 5,6-Dimethoxy-
trichlormethylphtalid von der Constitution

¹⁾ Diese Annalen **296**, 344.

zu vereinigen, so war damit die Aussicht gegeben, eine Synthese des Meconins herbeizuführen, welches ja wegen seiner nahen Beziehungen zu Opiansäure und Hemipiansäure nach den Untersuchungen von Wegscheider²⁾ als 5,6-Dimethoxyphthalid

aufzufassen ist.

Das Meconin ist auf dem angedeuteten Wege in der That künstlich dargestellt worden. Während aber bei der Condensation des Chlorals mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoesäureestern die Ausbeute an den verschiedenen Zwischen- und Endproducten eine nahezu quantitative war, ist dieselbe hier durchweg eine geringe.

Im Folgenden soll über die neu gewonnenen Producte berichtet werden.

Experimenteller Theil.

I. Darstellung des 2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylesters.

a. Guajacolcarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente eine Säure, welche von der Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden bezogen wurde. Nach den Angaben in der Patentschrift³⁾ der genannten Firma soll die Guajacolcarbonsäure mit zwei Molekülen Wasser krystallisiren und wasserfrei bei 148° bis 150° schmelzen.

²⁾ Wiener Monatsh. **3**, 367.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, Ref. 418.

Eine Probe der Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und für die analytischen Bestimmungen verwendet.

- I. 0,8354 g verloren bei 100° 0,0812 g.
 II. 0,7294 g „ nach zweitägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure 0,0704 g.
 III. 0,3960 g krystallwasserhaltiger Säure gebrauchten bei der Titration 21,15 cem $\frac{1}{16}$ n-Kalilauge.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
H_2O	9,7	9,7	9,7	—
Mol.-Gew.	186,1	—	—	187,2

Die Guajacolcarbonsäure krystallisirt also nur mit einem Molekül H_2O ; sie schmilzt bei 152°.

Bekanntlich entstehen bei der Kolbe-Schmitt'schen Synthese je nach den Versuchsbedingungen o- bzw. p-Oxybenzolcarbonsäuren; dass bei der Guajacolcarbonsäure, welche ja auch nach diesem Verfahren dargestellt wird, das Carboxyl die o-Stellung zum Phenolhydroxyl einnimmt, dass ihr also die Constitution

zukommt, folgt einmal daraus, dass sie in wässriger Lösung, wie alle o-Oxybenzolcarbonsäuren, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung³⁾ giebt, des weiteren daraus, dass die Schmelzpunkte der aus dieser Säure gewonnenen *Dimethoxybenzoësäure* und ihres Dimethylesters durchaus verschieden sind von denjenigen der *Veratrumsäure* und deren Methylester, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Veratrumsäure ⁴⁾	181°	-methylester ⁵⁾	59° - 60°
Dimethoxybenzoësäure	122°	-methylester	47°
(aus Guajacolcarbonsäure)			

⁴⁾ Goldschmiedt, Wiener Monatsh. **6**, 379.

⁵⁾ Matsumoto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 128.

Da nun die Veratrumsäure eine 3,4-Dimethoxybenzoesäure

ist, so muss der anderen, allein noch möglichen, aus der Guajacolcarbonsäure gewonnenen, isomeren Carbonsäure des Veratrols oder 1,2-Dimethoxybenzols die folgende Constitution

zukommen, wonach sie also als 2,3-Dimethoxybenzoesäure zu bezeichnen ist.

b. 2-Oxy-3-Methoxybenzoesäuremethylester.

Zur Umwandlung in den Methylester wurde die Guajacolcarbonsäure in der üblichen Weise in methylalkoholischer Lösung esterificirt; 25 g Säure lieferten 22 g Ester. Derselbe krystallisiert aus Methylalkohol in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt bei 63°.

0,1408 g gaben 0,2982 CO₂ und 0,0692 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{OII} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	
C	59,3	58,7
H	5,5	5,6

c. 2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylester.

Die Alkylierung des Esters für die Darstellung des Dimethoxyderivates konnte nicht auf demselben Wege durchgeführt werden, welcher für die Gewinnung der alkylirten Derivate der m-Oxy- und s-Dioxybenzoesäureester — Zutropfenlassen einer berechneten Menge alkoholischer Kalilauge zu einem erwärmten Gemisch von Ester und Halogenalkyl — beschrieben wurde. Wohl aber gelang die Alkylierung mit Hülfe

des Kaliumsalzes, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OK}$, das man in sehr guter Ausbeute erhält, wenn man die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Lösung des Esters zufließen lässt; es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf dem Thonteller rasch getrocknet. Behufs Methylierung wurde das Kaliumsalz mit einem Ueberschuss an Jodmethyl im Einschmelzrohre während einiger Stunden auf 140° erhitzt; der Rohrinhalt wurde in Wasser gebracht und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung, erst mit Wasser, dann mehrmals mit verdünntem Alkali und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester in Form glasglänzender, tafelförmiger Krystalle. Er schmilzt bei 47° und siedet unter 50 mm Druck bei $184\text{--}185^\circ$. Aus 27 g Kaliumsalz wurden 16 g Ester erhalten.

0,1478 g gaben 0,3354 CO_2 und 0,0850 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	
C	61,2	61,9
H	6,2	6,4

II. Condensation des Chlorals mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester zu 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid.

Zur Verwirklichung des Condensationsvorganges im Sinne der Gleichung

wurden molekulare Mengen an Ester und Chloralhydrat mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure in verschlossenem Gefässe vier bis fünf Tage lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gebracht und das abgeschiedene harzige Product mehrmals mit Wasser gut durchgeknetet, in Alkohol gelöst und der Krystallisation

überlassen. Die Ausbeute ist eine sehr wechselnde, meist ziemlich schlechte. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin und schmilzt bei 104°.

0,0982 g gaben 0,1352 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}.\text{CCl}_3 \end{array} $	
Cl	34,2	34,0

Dass bei der Condensation mit Chloral der Eingriff der Aldehydgruppe in o-Stellung zum Carboxyl stattgefunden hat, folgt daraus, dass das Condensationsproduct in eine dimethoxylierte Phtalsäure umgewandelt werden kann.

III. Verseifung des 5,6-Dimethoxytrichlormethylphthalids.

5 g Phtalidderivat wurden mit der fünf- bis sechsfachen Menge 20procentiger Natronlauge bei etwa 50° digerirt, bis Lösung eingetreten war; die alkalische Lösung wurde mit concentrirter Salzsäure angesäuert. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich harte Kryställchen abgeschieden, welche mit wenig Salzsäure gewaschen und auf Thonscherben getrocknet wurden.

0,1602 g verloren bei 100° 0,0106 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	
H ₂ O	6,6	6,6

Die Säure ist in Wasser sehr leicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bzw. nicht löslich. Aus wasserhaltigem Essigäther krystallisirt sie in Nadeln mit zwei Molekülen Wasser.

0,2118 g verloren bei 100° 0,0260 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$	
H ₂ O	12,3	12,3

Zur Analyse wurde die umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Säure verwendet.

0,1758 g gaben 0,3340 CO₂ und 0,0642 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₇	Gefunden
C	51,6	51,8
H	4,7	4,1

Die Säure zeigt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen tritt unter starker Verkohlung Zersetzung ein. Eine Titrirung der Säure behufs Bestimmung ihrer Molekulargrösse führte zu keinem brauchbaren Ergebnisse.

Zur Darstellung des *Baryumsalzes* wurde die wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt; die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung wurde durch Eindampfen concentrirt und schied nach dem Erkalten das Baryumsalz in Gestalt langer verfilzter Nadeln ab.

0,1697 g verloren bei 100° 0,0174 g.

0,1496 g wasserfreies Salz gaben 0,0542 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₉ O ₆) ₂ Ba + 4H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	10,6	10,3
Ba	20,1	19,1

Den erhaltenen analytischen Resultaten, sowie dem eigenartigen Verhalten der vorstehend beschriebenen, je nach der Darstellungs- und Reinigungsart mit ein bzw. zwei Molekülen H₂O krystallisirenden Säure C₁₁H₁₂O₇, welches von dem der früher beschriebenen Phtalidcarbonsäuren völlig abweicht, dürfte vielleicht die nachstehende Constitutionsformel

als einer 2-Carboxyl-3,4-dimethoxymandelsäure entsprechen und würde zu der Annahme nöthigen, dass solche o-Carboxyl-

mandelsäuren, bei welchen die zweite o-Stellung zum Carboxyl substituiert ist, die Phtalidbildung ebenso erschweren bzw. verhindern, wie dies nach Victor Meyer bei den diorthosubstituierten Benzoësäuren bezüglich der Esterbildung der Fall ist.

Auffallenderweise leitet sich das Baryumsalz von einer um ein Molekül Wasser ärmeren Säure $C_{11}H_{10}O_6$, vielleicht der eigentlich erwarteten 5,6-Dimethoxyphtalidcarbonsäure,

ab.

Für eine eingehendere Untersuchung stand nicht genügend Material zur Verfügung.

IV. Synthese des Meconins.

Das Meconin findet sich im Opium, in welchem es Couerbe⁶⁾ 1832 entdeckte; es entsteht neben Cotarnin beim Kochen von Narcotin mit Wasser und neben Hemipinsäure beim Kochen der Opiansäure mit Alkalien. Nach den Untersuchungen von Wegscheider⁷⁾ ist es wegen seiner nahen Beziehungen zu Opian- und Hemipinsäure als das Lacton des 2-Carboxyl-3,4-dimethoxybenzylalkohols oder der 1-Oxymethyl-5,6-dimethoxybenzoësäure, also als 5,6-Dimethoxyphtalid,

aufzufassen.

Diese Anschauung bezüglich der Constitution wird durch die Synthese bestätigt. Kleine Mengen der in dem vorhergehenden Abschnitt III beschriebenen Säure $C_{11}H_{12}O_7$ wurden

⁶⁾ Diese Annalen **2**, 272.

⁷⁾ Wiener Monatsh. **3**, 367.

in engwandigen Reagensgläsern über kleiner Flamme erhitzt; unter gleichzeitiger Verkohlung sublimirt ein Theil in Form farbloser, öligler Tropfen, welche bald krystallinisch erstarren. Die verschiedenen Sublimationsproducte wurden vereinigt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der nach dem Erkalten in glänzenden Nadeln abgeschiedene Körper sowie ein der Sammlung des hiesigen Instituts entstammendes Präparat von aus Opium hergestelltem Meconin schmolzen an demselben Thermometer genau bei $101-102^{\circ}$; Wegscheider⁸⁾ giebt den Schmelzpunkt zu $102,5^{\circ}$ an. Zur weiteren Charakterisirung wurde das synthetische Product in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die in bekannter Weise isolirte Dimethoxyphthalsäure wurde zur Umwandlung in das Anhydrid auf 180° erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dieses Anhydrid den Schmelzp. 166° , bei welcher Temperatur auch 3,4 - Dimethoxyphthalsäure- oder Hemipinsäureanhydrid schmilzt.

Bekanntlich hat das Hydrastin, das Alkaloid, welches sich neben Berberin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* findet, die Constitution

und kann angesehen werden als Hydrohydrastinin, in welchem ein Wasserstoffatom durch Meconyl bzw. als Meconin, in welchem ein Wasserstoffatom durch Hydrohydrastinyll

⁸⁾ Wiener Monatsh. **3**, 351 Anmerk. 3.

vertreten ist.

Die Synthese des Hydrohydrastinins habe ich vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift⁹⁾ mitgetheilt; die Identität des synthetisch dargestellten 5,6-Dimethoxyphthalids mit dem Meconin ist in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilt worden.

Herrn Apotheker O. Dzinski sage ich für die geschickte Erledigung des experimentellen Theiles besten Dank.

Die chemische Natur des Cassius'schen Goldpurpurs; von *Richard Zsigmondy*.

(Eingelaufen am 26. Juni 1898.)

Die rothen Niederschläge, welche man bei der Reduction verdünnter Goldchloridlösungen mit Zinnchlorür — bei Gegenwart von Zinnchlorid oder auch ohne dies — erhält und die trotz ihrer unbestimmten Zusammensetzung und der Mannigfaltigkeit ihrer Eigenschaften unter der gemeinsamen Bezeichnung Cassius' Goldpurpur zusammengefasst werden, sind seit ihrer Entdeckung häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen und Betrachtungen gewesen; es giebt wohl nicht viele Körper der anorganischen Chemie, über welche mit so geringem Erfolge für die Erkenntniss so viel geschrieben und gearbeitet wurde, wie über dieses Präparat.

⁹⁾ Diese Annalen **286**, 21.