

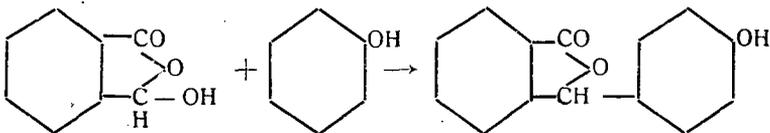
Studien in der Phtalidreihe.

VON TIBOR SZÉKI.

Einige Phenyl-phtalide gelangten dadurch zu einer gewissen Bedeutung, dass sie sich für Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Anthrachinonen geeignet bewiesen.

Zur Darstellung einiger Phenyl-phtalide und zur Gewinnung der entsprechenden Anthrachinone aus jenen fanden A. BISTRZYCKI¹⁾ und seine Schüler geeignete Methoden, von welchen R. ADAMS und Mitarbeiter mit grossem Geschick bei der Synthese einiger, in der Pflanzenwelt verbreiteter, Poly-oxy-anthrachinone erfolgreich Gebrauch machten. [Emodin,²⁾ Morindon,³⁾ Rufiopin.⁴⁾]

Laut der BISTRZYCKI-schen Methode können Phenyl-phtalide durch Einwirkung 73%-iger Schwefelsäure auf ein Gemisch von o.-Phtalaldehydsäure und Phenol gewonnen werden. Die Reaktion kann man folgenderweise veranschaulichen:



Wie ersichtlich, muss angenommen werden, dass die o.-Aldehydsäure mit ihrer tautomeren Formel reagiert.

Gelegentlich verschiedener Untersuchungen, welche ich mit Phenyl-phtaliden durchführte, fiel es mir auf, dass 3-(2'. 4'. 5'.)-Trimethoxyphenyl-mekonin, welches aus Opiansäure und Oxyhydrochinon-trimethyläther gewonnen wurde, durch Einwirkung

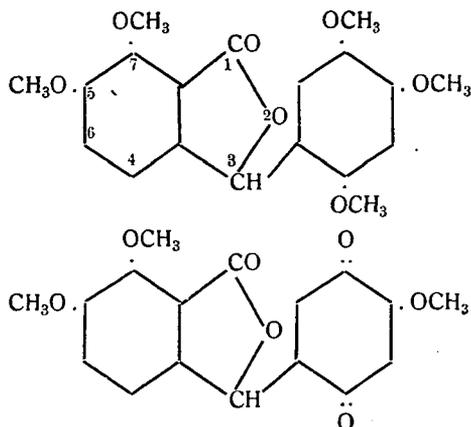
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII. 2632 (1894) XXXI. 2790. 1898.

²⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 46. 1312. Chem. Ztrbl. 1924. II. 650.

³⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 47. 283. Chem. Ztrbl. 1925. I. 1495.

⁴⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 49. 486. Chem. Ztrbl. 1927. I. 2200.

von Salpetersäure in ein schön gefärbtes Chinon übergeht, wobei die in p.-Stellung zu einander stehenden Methoxyl-Gruppen oxydiert werden.⁵⁾



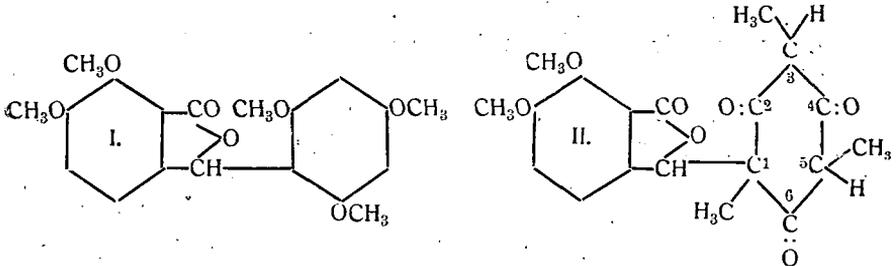
Diese eigentümliche Reaktion veranlasste mich das Verhalten gegen Salpetersäure auch derjenigen Kondensationsprodukte, welche Opiansäure mit den Isomeren des Oxy-hydrochinon-trimethyläthers (Pyrogallol-trimethyläther und Phloroglucin-trimethyläther) bildet, einer näheren Untersuchung heranzuziehen.

Nun konnte hier beobachtet werden, dass auf Einwirkung von Salpetersäure diese Phthalide ausschliesslich nur Nitro-Derivate liefern, in denen die Nitro-Gruppe — von den Umständen der Nitrierung abhängig — in verschiedener Zahl und Lage enthalten sind.

Durch eine nähere Untersuchung entsprechender Nitro-Derivate konnte die Konstitution des aus Opiansäure und Pyrogallol-trimethyläther gewonnenen Kondensationsproduktes ermittelt werden. Während nämlich beim Pyrogallol-trimethyläther von drei, durch den Opiansäurerest substituierbaren, Wasserstoff-Atomen zwei konstitutionell verschieden gelegen sind, finden wir bei Phloroglucin-trimethyläther drei, konstitutionell ganz gleich gelegene, Wasserstoff-Atome und können somit nur zu einem einzigen Mono-Substitutions-Derivat gelangen. Trotzdem wurde merkwürdigerweise gefunden, dass während Pyrogallol-trimethyläther mit Opiansäure, anstatt zwei Isomeren, nur ein Kondensationsprodukt liefert — wenn auch gleich die Darstellungsbedingungen im weitaus hohem

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. LXII. 1373. (1929.)

Maasse variiert wurden --, gelangen wir bei Phloroglucin-trimethyl-äther zu zwei verschiedenen Verbindungen. (I. II.) Letzteren unterscheiden sich von einander in ihrem verschiedenen chemischen Verhalten und Schmelzpunkt, ihre prozentuale Zusammensetzung und ihr Molekulargewicht ist jedoch ganz gleich. Wie ersichtlich, handelt es sich hier um isomere Verbindungen, deren konstitutionellen Unterschied man gezwungen ist in folgenden Formeln zum Ausdruck zu bringen :



Die Annahme der zweiten Formel findet ihren Grund in der grossen Fähigkeit des Phenoläther-Komponenten zur Tautomerisation. Leider konnte wegen den ungünstigen physikalischen Eigenschaften des Körpers, auf experimentellem Wege nicht festgestellt werden, welche Formel der einen und welche der anderen Verbindung entspricht. Da die, aus Opian-säure und Phenoläther gewonnenen, normalen Phenyl-phtalide allgemein zwischen 120° und 140° C schmelzen, kann man mit gewisser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die höher schmelzende Verbindung den hydroaromatischen Ring enthält. Die Nitro-opiansäure liefert mit Phloroglucin-trimethyläther gleichfalls zwei verschiedene Kondensationsprodukte, die neben verschiedenen Schmelzpunkten eine ganz gleiche Zusammensetzung haben. Die zwei isomeren Verbindungen bilden sich jedoch nicht neben einander, sondern von der Menge der, bei der Kondensation angewandten, Schwefelsäure abhängig entweder die eine, oder die andere.

Die Nitro-Derivate des Pentamethoxyphenyl-phtalids wurden teilweise aus dem Phtalid, teilweise aus dem, durch Nitro-opiansäure und Pyrogalloltrimethyläther dargestelltem, Nitro-phtalid gewonnen.

In dem Kondensationsprodukt der Nitro-opiansäure und des Pyrogallol-trimethyläthers (III.) kann die Lage der NO₂-Gruppe nicht fraglich sein, da die Lage des Substituenten schon in der Aus-

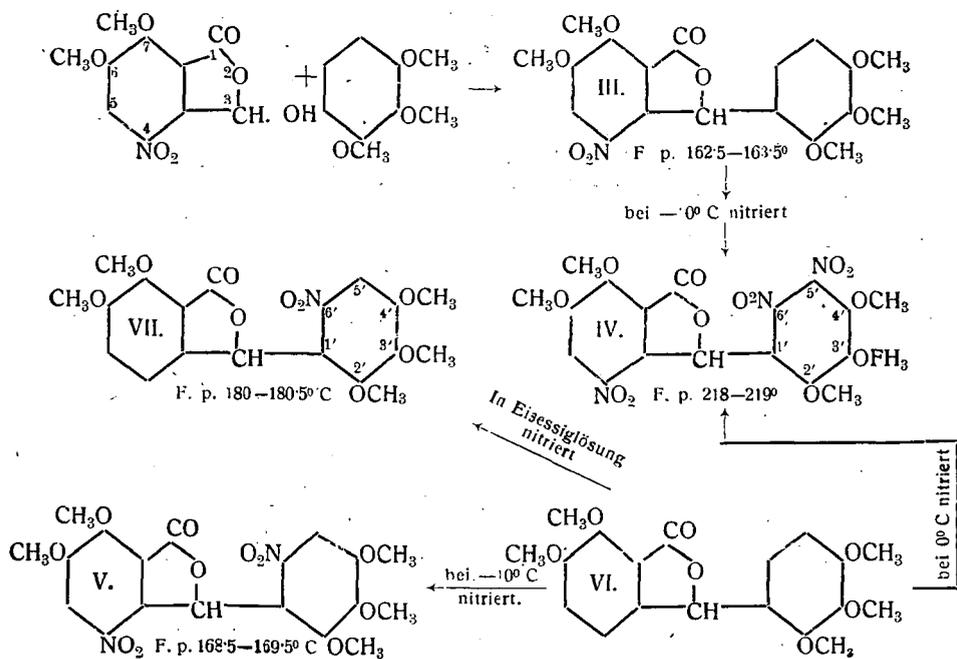
gangssubstanz einwandfrei festgestellt ist. Die Kenntnis der Konstitution dieses Nitro-Derivates lässt auf die Konstitution der übrigen Nitro-Derivate gewisse Schlüsse ziehen.

Das Penta-methoxyl-phenyl-phtalid liefert auch in Eisessig-Lösung nitriert ein Nitroprodukt, welches jedoch vom obigen verschieden ist. Die NO_2 -Gruppe muss sich demnach im Phenolätherrest befinden (VII).

Wenn man das Phtalid bei -10°C unmittelbar nitriert, gelangt man zu einem Derivat, welches zwei NO_2 -Gruppen enthält, und zwar auf jedem Benzolring je eine (V). Die Verteilung der zwei NO_2 -Gruppen auf zwei Benzolringe folgt nicht nur aus der Konstitution des Phtalids, sondern auch aus dem Umstand, dass eine, auf dem Opianylrest befindliche, NO_2 -Gruppe den Schmelzpunkt erniedrigt, während eine, in den Phenolätherrest eintretende, NO_2 -Gruppe diesen erhöht. Diese Eigenschaft der Nitrokörper fällt gleich auf, wenn wir die Schmelzpunkte der Verbindungen III, V, und VII mit einander vergleichen.

Eine bei 0°C direkt — also ohne Lösungsmittel — ausgeführte Nitrierung führt zu einer Verbindung, die drei NO_2 -Gruppen enthält (IV). Zur selben Verbindung gelangt man auch dann, wenn man das aus Nitro-opiansäure und Pyrogallol-trimethyläther gewonnene Kondensationsprodukt einer weiteren Nitrierung unterwirft. Es kann nun mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass bei der schwächeren Einwirkung die NO_2 -Gruppe sich an das mit 6' bezeichnete Kohlenstoffatom (s. Formel VII) anlagert, während bei der energischen Nitrierung das mit 5' bezeichnete Kohlenstoffatom die NO_2 -Gruppe bindet. Dass aber der Pyrogallol-trimethyläther mit einem der, der Methoxylgruppe benachbarten, Kohlenstoffatome an den Phtalidrest gekuppelt ist, folgt aus zahlreichen Umwandlungen, in welchen dieser Äther ganz analoger Weise teil nimmt. Es ist demnach mit Recht anzunehmen, dass dem Penta-methoxylphenyl-phtalid wahrhaftig die Formel VI entspricht.

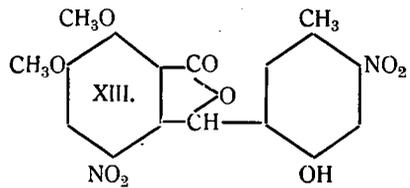
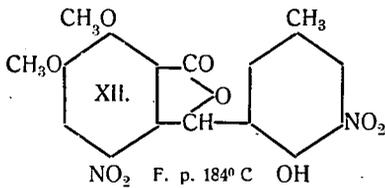
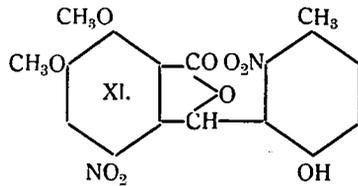
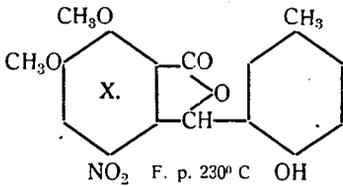
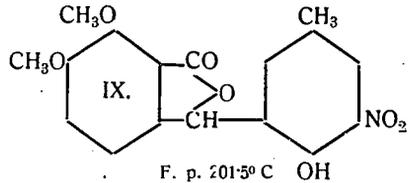
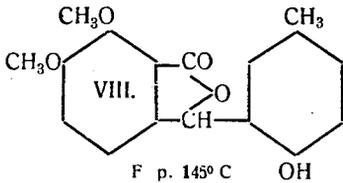
Über die erwähnten Nitroverbindungen geben folgende Formeln eine Übersicht:



Zur Feststellung dessen, wie sich die Eigenschaften der Nitro-Derivate anderer Phenyl-phthalide gestalten, stellte ich auch einige Nitro-Abkömmlinge des 3-(2'-Oxy-5'-methyl)-phenyl-mekonins dar. Als Ausgangssubstanzen wurden Opiansäure, oder Nitro-opiansäure, ferner p.-Kresol bzw. o.-Nitro-p.-kresol angewandt.

Opiansäure liefert mit o.-Nitro-p.-kresol ein in gelben Nadeln krystallisierendes, bei 201.5° C schmelzendes, Kondensationsprodukt (IX). Nitro-opiansäure bildet mit p.-Kresol eine bei 230° C schmelzende Verbindung (X), welche weiter nitriert in ein, bei 216° C schmelzendes Dinitro-Derivat übergeht (XI oder XIII). Letzteres ist weder mit dem, aus 3-(2'-Oxy-3'-nitro-5'-methyl)-phenyl-mekonin durch Nitrierung gewonnenen, Dinitro-Körper (XII; Fp.: 184° C), noch mit der, durch direkte Nitrierung aus 3-(2'-Oxy-5'-menthyl)-phenyl-mekonin gewonnenen, Dinitro-Verbindung (XI oder XIII; Fp.: 202° C) identisch. Dass das 3-(2'-Oxy-5'-methyl-3'-nitro-phenyl)-mekonin bei der weiteren Nitrierung die zweite NO₂-Gruppe mit dem 4. Kohlenstoffatom des Mekonylrestes bindet, kann mit gewisser Bestimmtheit angenommen werden, da unter analogen Bedingungen — wie dies zahlreiche Umwandlungen beweisen — die NO₂-Gruppe immer an dieses Kohlenstoffatom

kuppelt. Unaufgeklärt bleibt jedoch die Lage der zweiten NO_2 -Gruppe in Formel XI und XIII. In dieser Hinsicht hätten die, aus nitrierten Ausgangssubstanzen dargestellten, Kondensationsprodukte gewisse Stützpunkte zur Beweisführung liefern können, doch gelang es leider keine Kondensationsreaktion mit Nitro-opiansäure und nitriertem p.-Kresol erfolgreich durchzuführen.⁶⁾

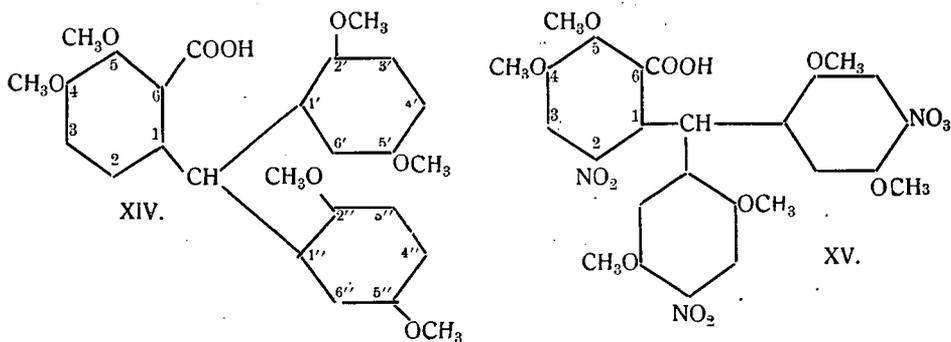


In den Eigenschaften obiger Nitro-Derivate konnte man übrigens die früher erörterte Regelmässigkeit nicht beobachten.

Ausser p.-Kresol wurde auch Hydrochinon-dimethylether zur Phthalidbildungsreaktion herangezogen. Es wurde hier beobachtet, dass sich das Kondensationsprodukt, ganz unabhängig von der Menge der angewandten Schwefelsäure, immer aus einem in Alkohol unlöslichen und einem in Alkohol löslichen Bestandteil zusammensetzt. Letzterer wurde aus Eisessig umgelöst und zeigte den Fp. 288°—289° C. Die Elementaranalyse dieses Körpers lieferte für C einen viel niedrigeren Wert, als nach der Phthalid-Formel berechnet zu erwarten wäre. Die Verbindung muss noch einer näheren Untersuchung herangezogen werden. Der in Alkohol lös-

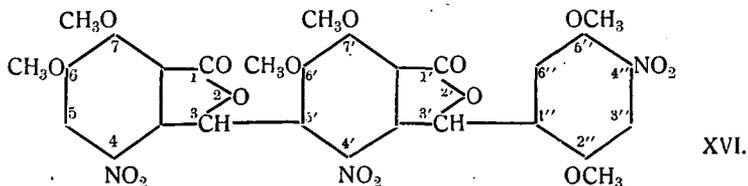
⁶⁾ O.-Nitro-opiansäure reagiert ganz glatt mit o.-Nitro-o.-kresol. Die Konstitution des so gewonnenen Dinitro-Körpers folgt unwillkürlich aus der genau bekannten Konstitution der Ausgangssubstanzen.

liche Bestandteil (Fp.: 108⁰—109⁰ C) bewies sich als ein Triphenylmethan-Derivat XIV anstatt einem Mekonyl-Derivat. Trotzdem der Körper eine freie Karboxyl-Gruppe enthält, wird er von Natronlauge merkwürdigerweise doch nicht gelöst; es tritt bloß eine Färbung auf. Laut der Siedepunktmethode ergab sich das Molekulargewicht als $\frac{1}{3}$ des Berechneten. Es kann daher angenommen werden, dass die Verbindung in der Siedehitze eine thermische Dissoziation erleidet, wie dies bei den Triphenylmethan-Derivaten des öfteren der Fall ist.



Neben der Triphenylmethan-Struktur spricht auch der Umstand, dass aus der Verbindung leicht ein Trinitroderivat gewonnen werden kann, welches der 4. 5. 2'. 5'. 2''. 5''.-Hexamethoxy-2. 4'. 4''.-trinitro-triphenylmethan-6-carbonsäure entspricht XV. Die Lage der NO₂-Gruppen folgt hier mit Bestimmtheit aus der Struktur der Ausgangssubstanz.

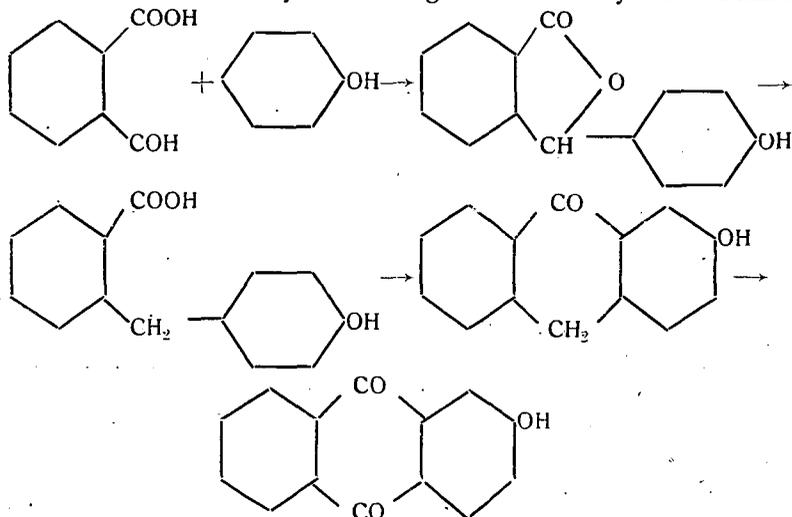
Während Opiansäure mit Nitro-hydrochinon-dimethyläther, ferner Nitro-opiansäure mit Hydrochinon-dimethyläther die entsprechenden, normalen Nitro-phtalide liefern, wird Nitro-opiansäure mit Nitro-hydrochinon-dimethyläther — laut den Ergebnissen der Elementaranalyse — zu einer Bis-phtalidyl-Verbindung kondensiert:



Zur Unterstützung dieser Annahme können Beobachtungen

von M. M. BRUBAKER und ROGER ADAMS⁷⁾ dienen. Genannten Forscher fanden nämlich, dass sich unter ähnlichen Bedingungen analoge Bis-phthalidyl-Verbindungen bilden.

In den einleitenden Zeilen dieses Berichtes wurde schon erwähnt, dass Phenylphthalide — in gewissen Fällen — als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Oxy-anthracinonen sehr geeignet sind. Man unterwirft die Oxy-phenylphthalide zunächst einer Reduktion, dann durch Wasserentzug einer intramolekularen Kondensation und schliesslich einer Oxydation. Es bilden sich hierbei der Reihe nach Benzyl-benzoessäure-, Anthron- und Anthracinon-Derivate. Man gelangt so — wie dies untenstehend angedeutet — aus Phthalaldehydsäure ausgehend zum Oxy-anthracinon.



Diese Reaktionsfolge liess sich indessen nicht mit allen Oxy-phenylphthaliden ausführen. Bei einigen Abkömmlingen der Opian-säure gelang es nämlich nicht die Reduktionsprodukte zu fassen, während die Reduktion und weitere Verarbeitung der bisher untersuchten, aus Phthalaldehydsäure und Phenolen bereiteten, Oxy-phenylphthalide keine besonderen Schwierigkeiten boten. So ist es H. BISTRZYCKI und S. ZEN RUFFINEN⁸⁾ die Reduktion des o.-Kresolyl-, Guajacolyl- und Veratrolyl-mekonins durchzuführen — trotz vielfachen Bemühungen — nicht gelungen. Sie nahmen deshalb an, dass bei letzt genannten Phenylphthaliden die, zur

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49. 2279. Chem. Ctrbl. 1927. II. 2291.

⁸⁾ Helvetica Chimica Acta III. 369. Chem. Ctrbl. 1920. II. 385.

Methingruppe in para Stellung befindliche, Methoxylgruppe auf die Reduzierbarkeit einen erschwerenden Einfluss ausübt.

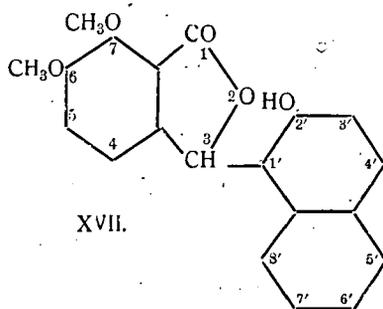
Später fanden R. A. JACOBSON und ROGER ADAMS⁹⁾, dass das aus Opiansäure und p.-Brom-o-kresol gewonnene Phtalid mittels Zink und Natronlauge — unter Abspaltung von Brom — glatt zu 5. 6.-Dimethoxy-2-(2'-oxy-3'-methylbenzyl)-benzoesäure reduziert wird. Kurz darauf gelang es denselben Forschern auch andere, aus Opiansäure dargestellte, Phtalide dieser Reaktion erfolgreich zu unterwerfen.

Dieses abweichende Verhalten der Opiansäurederivate machte es erwünscht die Umwandlung von Oxy-phenylphtaliden in Anthrachinonderivate auf breiterer Grundlage zu studieren.

In meinen folgenden Versuchen wurden die Oxy-naphtylmekonine auf ihre Reduzierbarkeit untersucht.

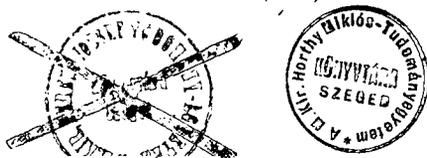
Mit der Darstellung der Oxy-naphtylphtalide beschäftigten sich zuerst A. BISTRZYCKI und D. W. ISSEL DE SCHEPPER.¹⁰⁾ Genannten Forscher kondensierten α - und β -Naphthol mit Phtalaldehydsäure bei Gegenwart von 73-0/0-iger Schwefelsäure. Ich nahm anstatt Phtalaldehydsäure Opiansäure und führte die Kondensation — da es sich als unmöglich erwies die Reaktion ohne Lösungsmittel durchzuführen — in Eisessiglösung mittels conc. Schwefelsäure, oder trockenem Salzsäuregas durch.

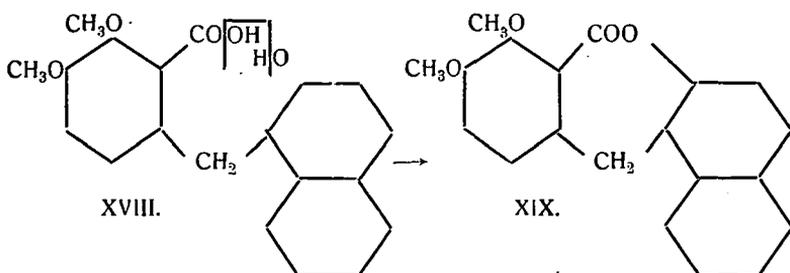
Die aus β -Naphthol und Opiansäure gewonnene Verbindung erwies sich als ein 2'-Oxy-1'-naphtyl-3-mekonin (XVII.) Die Verbindung kann nämlich in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure gekocht, zum entsprechenden Menaphtyl-benzoesäurederivat reduziert werden, (XVIII.) welches auf Einwirkung von conc. Schwefelsäure kein Anthon (XIX.), sondern ein Anhydrid liefert.



⁹⁾ 2. Journ. Americ. chem. Soc. 46. 2788. Ctrbl. 1925. I. 1075.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXI. 2790 (1898).





Dass der Opiansäurerest mit dem 1. C-atom des Naphtalinrestes kuppelt, folgt nicht nur aus letzterem Experimentalergebnis, sondern auch aus dem Umstand, dass das durch Reduktion gewonnene Derivat des Oxynaphtyl-mekonin-methylaethers auf Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln weder in ein Anthron, noch in ein Anhydrid übergeht.

Für die Anhydrid-Struktur spricht übrigens die Tatsache, dass sich die Verbindung in Laugen nicht löst, jedoch auf Einwirkung dieser die Oxy-menaphtyl-dimethoxy-benzoesäure sich wieder zurückbildet (XVIII).

Das aus α -Naphtol und Opiansäure gewonnene Produkt, so wie auch die aus α -Naphtol-methylaether gewonnene Verbindung, widersteht in hohem Maasse der Reduktion. Die Reduzierbarkeit des Phtalids hängt demnach ganz entschieden von der Lage der am Naphtylrest befindlichen Hydroxylgruppe ab.

Wenn man anstatt Naphtol α -Brom-naphtalin anwendet, gelangt man ebenfalls zu einem Phtalid, welches sich, in alkalischem Medium mit Zinkstaub gekocht, nicht reduzieren lässt, sondern in ein bromfreies Derivat, in das 3-Naphtyl-mekonin, umwandelt.

Experimenteller Teil.

Mitgearbeitet: ERNST IZSAKOVICS, GABRIEL MOHALYI und HELENE SIMONFAL.

3-(2'. 3'. 4')-Trimethoxyphenyl-mekonin. (Formel VI.) Ein Gemisch von 2 g Opiansäure und 1.7 g Pyrogallol-trimethylaether wurde im Reagenzglas gründlich zerrieben und hierauf tropfenweise, unter stetem Umrühren, 5 ccm 85 %ige Schwefelsäure dazugegeben. Es entsteht eine tiefrote, dickflüssige Lösung, welche nach 24 Stunden in Wasser gegossen alsbald erstarrt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wurde aus Alkohol umgelöst. Glänzende,

schneeweisse Krystalle, welche bei 120° C schmelzen. Ausbeute an Rohprodukt quantitativ.

Eine kleinere Menge der obigen, oder eine 73 %ige Schwefelsäure führt zum selben Kondensationsprodukt.

Die Substanz löst sich: in kaltem Eisessig, warmem Alkohol, Benzol und Toluol und in heissem Xylol. 10 %ige Natronlauge löst sie in der Siedehitze mit gelber Farbe. Von cc. Schwefelsäure wird sie mit tiefroter Farbe aufgenommen.

0.1950. Sbst. 0.4520 g CO₂, 0.0990 g H₂O
 C₁₉H₂₀O₇ Ber.: C 63.33 %, H 5.56 %
 Gef.: C 63.24 %, H 5.68 %

4-Nitro-3-(2'. 3'. 4')-trimethoxyphenyl-mekonin. (Formel III.)
 2 g Nitroopiensäure und 1.8 g Pyrogallol-trimethylether (1 : 1/9 Mol) wurden im Reagenzglas innig zerrieben und hierauf — wie oben angegeben — mit 2.7 ccm einer 95 %igen Schwefelsäure behandelt. Die sich heftig erwärmende und stark braun färbende Reaktionsmasse wurde nach 24 stündigem Stehen in Wasser gegossen. Man erhielt gelbe Krystalle, welche, nach öfterem Waschen mit Wasser, aus Alkohol oder Eisessig umgelöst wurden. Fp.: 162.5° C.

Die Substanz ist in heissem Alkohol schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Eine 10 %ige Natronlauge löst sie merklich nicht, es entsteht jedoch eine schwache Gelbfärbung. Cc. Schwefelsäure nimmt sie mit dunkel-rotbrauner Farbe auf.

0.1712 g Sbst. 0.3528 g CO₂, 0.0728 g H₂O
 0.1820 g Sbst. 5.56 ccm N (18° C, 747 mm.)
 C₁₉H₁₉O₉N Ber.: C 56.30 %, H 4.69 %, N 3.46 %
 Gef.: C 56.22 %, H 4.76 %, N 3.53 %

3-(2'. 3'. 4')-Trimethoxy-(6')-nitrophenyl-mekonin. (Formel VII.) 3 g 3-(2'. 3'. 4')-Trimethoxyphenyl-mekonin wurden in 10 ccm. Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst und zur, auf 20° C abgekühlten, Lösung tropfenweise 1 ccm cc. Salpetersäure (d: 1.525) gegeben. Nun wurde das rote Reaktionsgemisch auf 70° C erwärmt und nachher wiederum auf 20° C abgekühlt. In Wasser gegossen schied eine alsbald erstarrende, schwach gelbe, Masse aus, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Gelblich grüne, glänzende Nadeln in fast quantitativer Ausbeute. Fp.: 180° C.

Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Alkohol und

Benzol. Eine varme, 10 %-ige Natronlauge verursacht nur eine Gelbfärbung; cc. Schwefelsäure löst die Substanz mit dunkelroter Farbe.

0.1656 g Sbst. 0.3414 g CO₂, 0.0698 g H₂O

C₁₉H₁₉O₉N Ber.: C 56.30 %, H 4.69 %

Gef.: C 56.24 %, H 4.70 %

4-Nitro-3-(2'. 3'. 4')-trimethoxy-(6')-nitrophenyl-mekonin. (Formel V.) 15 ccm cc. Salpetersäure (d: 1.525) wurden im Reagenzglas auf -10° C abgekühlt und unter stetigem Turbinieren 4 g fein zerkleinertes 3-(2'. 3'. 4')-Trimethoxyphenyl-mekonin eingeführt. Nach 1 stündigem Stehen goss man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wobei das Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausfiel. Nach Waschen mit Wasser wurde aus Eisessig umgelöst. Gelbe Krystalle mit rosa Stich. Fp.: 169° C. Ausbeute schlecht.

Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol. 10 %-ige Natronlauge wirkt nicht lösend, verursacht jedoch eine Gelbfärbung. Cc. Schwefelsäure löst die Substanz mit karminroter Farbe.

0.1650 g Sbst. 0.3062 g CO₂, 0.0602 g H₂O

0.1922 g Sbst. 10.52 ccm N (20° C; 752 mm)

C₁₉H₁₈O₁₁N₂ Ber.: C 50.67 %, H 4.00 %, N 6.22 %

Gef.: C 50.63 %, H 4.08 %, N 6.31 %

4-Nitro-3-(2'. 3'. 4')-trimethoxy-(5'. 6')-dinitrophenyl-mekonin. (Formel IV.) 15 ccm cc. Salpetersäure (d: 1.525) wurden auf 0° C abgekühlt und — wie oben angegeben — 4 g 3-(2'. 3'. 4')-Trimethoxyphenyl-mekonin dazugegeben. Das karminrote Reaktionsgemisch wurde nach 1 stündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei das Kondensationsprodukt in Form gelber Flocken ausfiel. Aus Eisessig umgelöst schwach gelbe, glänzende Krystalle, die am Tageslicht stehend nach 2—3 Tagen einen grünen Stich bekommen. Fp.: 218°—219° C. Ausbeute 80 % der Theorie.

Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Anilin. 10 %-ige Natronlauge verursacht eine Orangefärbung. Cc. Schwefelsäure löst die Substanz (nur nach erwärmen) mit rubinroter Farbe auf.

Die selbe Verbindung wurde auch auf folgendem Wege dargestellt: Zu 8 ccm einer, auf -10° C abgekühlten, cc. Salpetersäure (d: 1.525) wurden — wie oben angegeben — 4 g 4-Nitro-3-(2'. 3'. 4')-trimethoxyphenyl-mekonin eingeführt. Nach 1 stündigem

Stehen in Wasser gegossen scheiden orangegelbe Flocken aus. Aus Eisessig wiederholt umgelöst, seidenglänzende, schwach gelbe Nadelchen, die sich am Tageslicht, nach 2—3 tägigem Stehen, allmählich grün färben. Fp. : 218°—219° C. Eine Mischprobe mit einer Substanz obiger Darstellungsweise ergab keine Depression. Ausbeute nur etwa 10 % der Theorie.

0.1680 g Subst. 0.2832 g CO₂, 0.0534 g H₂O

0.1296 g Subst. 9.66 ccm N (18° C; 746 mm.)

C₁₉H₁₇O₁₃N₃ Ber. : C 46.06 %, H 3.43 %, N 8.49 %

Gef. : C 45.99 %, H 3.56 %, N 8.58 %

3-(2'. 4'. 6')-Trimethoxyphenyl-mekonin. (Formel I.) Ein inniges Gemisch von 2 g Opiansäure und 2 g Phloroglucin-trimethylether wurde mit 73 oder 85 %-iger Schwefelsäure eben nur durchnässt. Der so entstandene gelbe Brei wird schon nach 1—2 Minuten weiss, wobei das Reaktionsgemisch vollkommen erstarrt. Man wusch mit Wasser und löste nachher aus Alkohol mehrmal um. Schneeweisse, lichtbeständige Krystalle. Fp. : 122.5° C.

Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. Ausbeute fast quantitativ.

0.1886 g Subst. 0.4382 g CO₂, 0.0942 g H₂O

0.1790 g Subst. 0.4156 g CO₂, 0.0894 g H₂O

C₁₉H₂₀O₇ Ber. : C 63.33 %, H 5.56 %

Gef. : C 63.38, 63.34 % ; H 5.59, 5.59 %

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2099 g Subst., 15.8128 g

Anilin als Lösungsmittel, dt: 0.116° C.

Ber. : 360.

Gef. : 368.5.

1. 3. 5.-Trimethyl-1-mekonyl-cyclohexa-2. 4. 6.-trion. (Formel II.) Ein fein zerriebenes Gemisch von Opiansäure und 2 g Phloroglucin-trimethylether wurde mit 5 ccm 73—, oder 3.5 ccm 85, %-iger Schwefelsäure versetzt. Der so entstandene gelbe Brei erstarrt nach Eingiessen in Wasser. Das Kondensationsprodukt besteht aus zwei Komponenten. Der in Alkohol unlösliche Bestandteil, — welcher sich übrigens auch in Toluol nicht, in Benzol aber nur in der Siedehitze, löst —, wurde aus Eisessig oder Benzol wiederholt (bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht wurde) umgelöst. Schneeweisse Mikrokrystalle vom Fp. : 240°—240.5° C. Das Rohprodukt der Kondensation besteht ca. nur in 15 % aus diesem Bestandteil.

0.1590 g Sbst. 0.3694 g CO₂ 0.0798 g H₂O

0.1602 g Sbst. 0.3720 g CO₂, 0.0786 g H₂O

C₁₉H₂₀O₇ Ber.: C 63.33 %, H 5.56 %

Gef.: C 63.38, 63.35 % H 5.62, 5.49 %

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2574 g Sbst., 14.9202 g

Anilin als Lösungsmittel, dt: 0.151 C.

Ber.: 360.

Gef.: 368.1.

Der in Alkohol leicht lösliche Bestandteil zeigte auch nach öfterem Umlösen keinen scharfen Schmelzpunkt (96°—98° C). An der Luft, oder am Tageslicht stehend färbt sich die Substanz alsbald rot. Sie löst sich, mit Ausnahme von Ligroin und Petroäther, in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1776 g Sbst. 0.4040 g CO₂, 0.0951 g H₂O

0.1595 g Sbst. 0.3620 g CO₂, 0.0730 g H₂O

Gef.: C 62.06, 61.92 %; H 5.99, 5.12 %

4-Nitro-3-(2'. 4'. 6')-trimethoxyphenyl-mekonin. Ein Gemisch von 2 g Nitroopiansäure und 1.8 g Phloroglucin-trimethyläther wurde — wie üblich — mit 1.5 ccm 95 %-iger Schwefelsäure behandelt. Die gelbe Reaktionsmasse erstarrte in Wasser gegossen nach 10 stündigem Stehen, Aus Eisessig umgelöst gelbe Krystalle, die bei 213.5° C schmelzen.

Löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Chinolin und Anilin. Ausbeute fast quantitativ.

0.1500 g Sbst. 0.3084 g CO₂, 0.0633 g H₂O

C₁₉H₁₉O₉N Ber.: C 56.30 %, H 4.69 %

Gef.: C 56.09 %, H 4.72 %

1. 3. 5.-Trimethyl-1-(4'-nitro)-mekonyl-cyclohexa-2. 4. 6-trion. Man gab zu einem Gemisch von 1 g Nitroopiansäure und 0.9 g Phloroglucin-trimethyläther tropfenweise 1.9 ccm einer 95 %-igen Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch erstarrte in Wasser gegossen nach 48 stündigem Stehen. Aus Eisessig umgelöst schwach gelbe, seidenglänzende Nadelchen von Fp. 254°—255° C. Ausbeute schlecht.

Löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Anilin.

0.1880 g Sbst. 14.11 ccm N (18° C; 746 mm.)

C₁₉H₁₉O₉N Ber.: N 8.48 %. Gef.: N 8.64 %

4. 5-Dinitro-3-(2'. 4'. 6')-trimethoxyphenyl-mekonin. Zu 5 ccm einer, auf —10° C abgekühlten, cc. Salpetersäure (d: 1.525) wurden allmählich 2.5 g *4-Nitro-3-(2'. 4'. 6')-trimethoxyphenyl-mekonin*

eingetragen und die Reaktionsmasse nach 1 stündigem Stehen in Wasser gegossen. Die erstarrte Masse wurde aus Alkohol wiederholt umgelöst. Rostbraune, glänzende Krystalle. Fp. : 190°--191° C. Ausbeute etwa nur 15 % der Theorie.

Löslich in Benzol, Alkohol, Toluol und Eisessig; unlöslich in Ligroin und Petrolaether.

0.1360 g Sbst. 0.2519 g CO₂, 0.0504 g H₂O

0.2106 g Sbst. 11.72 ccm N (20° C; 744 mm.)

C₁₉H₁₈O₁₁N₂ Ber. : C 50.67 %, H 4.00 %, N 6.22 %

Gef. : C 50.53 %, H 4.14 %, N 6.35 %

2'-Oxy-5'-methylphenyl-mekonin. (Formel VIII.) 2.1 g Opian-säure und 1.08 g p. Kresol wurden mit einander innig zerrieben. Man gab zu diesem Gemisch, unter stetem Umrühren, 2.6 ccm Schwefelsäure. Nach 4 stündigem Stehen wurde die, sich stufenweise rotbraun färbende, Reaktionsmasse in Wasser gegossen, wobei das Kondensationsprodukt in Form gelber Mikro-Krystalle ausfiel. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in langen, weissen Nadeln, welche bei 145.2° C schmelzen. Ausbeute fast quantitativ. Die Verbindung ist in Natronlauge unlöslich. (Unterschied von der, ebenfalls bei 145° C schmelzenden, Opian-säure, welche in Natronlauge leicht löslich ist. Eine Mischprobe beider Substanzen ergab übrigens eine Schmelzpunktdepression von ca. 20 Graden.) Von cc. Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0.1937 g Sbst. 0.4836 g CO₂, 0.0926 H₂O

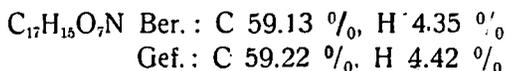
0.1673 g Sbst. 0.4176 g CO₂, 0.0804 g H₂O

C₁₇H₁₆O₅ Ber. : C 68.00 %, H 5.33 %

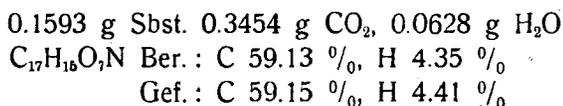
Gef. : C 68.12, 68.10 %, H 5.35, 5.38 %

3-(2'-Oxy-3'-nitro-5'-methyl)phenyl-mekonin. (Formel IX.) Zu einem innigen Gemisch von 2.1 g Opian-säure und 1.53 g o.-Nitro-p.-kresol wurden tropfenweise 2.2 ccm cc. Schwefelsäure gegeben. Man goss das grünlichgelbe Reaktionsgemisch nach 1 stündigem Stehen in Wasser, wobei das Kondensationsprodukt sofort ausfiel. Nach weiteren 8 Stunden wurde filtriert und aus Eisessig umgelöst. Glänzende, gelbe Nadeln; Fp. : 201.6° C. Die Substanz löst sich in Laugen mit roter, in cc. Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe auf.

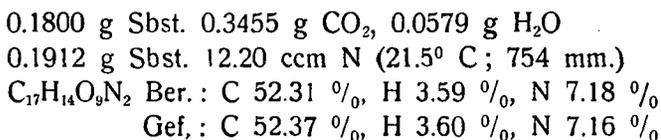
0.1901 g Sbst. 0.4127 g CO₂, 0.0751 g H₂O



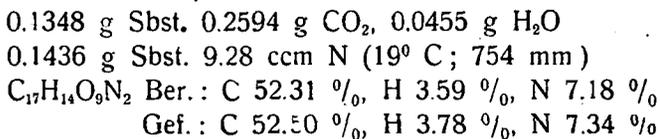
3-(2'-Oxy-5'-methyl)-phenyl-mekonin. (Formel X.) 1.08 g p-Kresol und 2.55 g Nitro-opiansäure wurden nach innigem Zerreiben tropfenweise mit 3.8 ccm cc. Schwefelsäure behandelt. Die, bald erstarrende, Reaktionsmasse wurde nach 1½ stündigem Stehen in Wasser gegossen; das Kondensationsprodukt fiel in Form gelber Mikrokrystalle aus. Ausbeute: 90 % der Theorie. Aus Eisessig umgelöst schwach grünlich-gelbe Krystalle, die sich bei 230° C zersetzen. Mit Schwefelsäure gelbe Halochromie. Kalilauge nimmt die Verbindung mit Orangefarbe auf.



3-(2'-Oxy-5'-methyl-6'-nitro)-phenyl-4-nitromekonin. (Formel XI. oder XIII.) 1 g 3-(2'-Oxy-5'-methyl)-phenyl-4-nitromekonin wurde portionsweise zu, auf -10° C abgekühlte, cc Salpetersäure (d: 1.525) gegeben. Nach kurzer Zeit goss man das Reaktionsgemisch in Wasser. Die ausfallenden, gelben Krystalle wurden aus Eisessig umgelöst. Fp.: 216° C.



3-(2'-Oxy-3', 6'-dinitro-5'-methyl)-phenyl-mekonin. (Formel XII.) 2 g 3-(2'-Oxy-3'-nitro-5'-methyl) phenyl-mekonin wurden vorsichtig, portionsweise, zu 6.5 ccm, auf -10° C abgekühlte, cc. Salpetersäure (d: 1.525) gegeben. Die so gewonnene dunkelbraune Lösung wurde in Wasser gegossen. Aus Alkohol und Eisessig gelbe Krystalle. Fp.: undeutlich: bei 184° C Zersetzung. In Laugen löst sich die Substanz mit roter Farbe.



3-(2'-Oxy-4'-nitro-5'-methyl)-phenyl-4-nitromekonin. 2 g fein zerkleinertes 3-(2'-Oxy-5'-methyl)-phenyl-mekonin wurde portionsweise in 6 ccm cc. Salpetersäure (d: 1.525) gestreut. Nach einer halben

Stunde goss man die braune Lösung in Wasser, wobei sich eine dickflüssige Masse abschied, welche binnen 48 Stunden erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt ca. 60 % der Theorie. Die Substanz wurde zuerst mit Alkohol ausgekocht, dann aus Eisessig umgelöst. Schwach grünlich-gelbe Krystalle; Fp.: 202.5° C. Mit Schwefelsäure gelbe Halochromie.

0.1695 g Sbst.: 0.3255 g CO₂, 0.0551 g H₂O

0.1562 g Sbst.: 10 ccm N, 20° 752 mm.

C₁₇H₁₄O₉N₂ Ber.: C 52.31 %, H 3.59 %, N 7.18 %

Gef.: C 52.39 % H 3.64 %, N 7.22 %.

4. 5. 2'. 5'. 2''. 5''-Hexamethoxy-6-carboxy-triphenyl-methan. (Formel XIV.) Man versetzte ein Gemisch von 4.2 g Opiansäure und 3.7 g Hydrochinon-dimethyläther mit 1.5 ccm 85 %-iger Schwefelsäure. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde, nach alsbaldigem Erstarren, vollkommen weiss. Man wusch das Kondensationsprodukt mit Wasser und zog es nachher — nach gründlichem Trocknen — mit 95 %-iger Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle geklärt. Beim Einengen des Filtrates schieden farblose, glänzende Nadeln aus, die bei 108—109° C schmelzen. Die Verbindung ist auch in warmen Laugen nicht löslich. Sie löst sich, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1630 g Sbst. 0.3984 g CO₂, 0.0846 g H₂O

0.1726 g Sbst. 0.4212 g CO₂, 0.0934 g H₂O

C₂₆H₂₈O₈ Ber.: C 66.67 %, H 5.98 %

Gef.: C 66.68; 66.58 %, H 5.81; 6.05 %

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2574 g Sbst. 12.9752 g

Benzol als Lösungsmittel, dt: 0.324° C.

Ber.: 468.

Gef.: 159.8.

Der in Alkohol unlösliche Bestandteil wurde aus Eisessig umgelöst. Man erhielt so schneeweisse Krystalle, die bei 288—288.5° C (unter gleichzeitiger Zersetzung) schmelzen. Die Substanz ist in Eisessig, Nitrobenzol und Chinolin löslich.

0.1498 Sbst. 0.3300 g CO₂, 0.0674 g H₂O

Gef.: C 60.10 %, H 5.04 %.

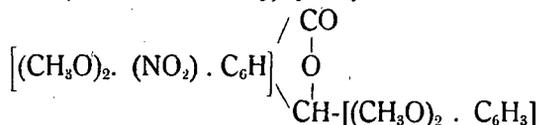
Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse konnte einstweilen keine Formel aufgestellt werden.

4. 5. 2'. 5'. 2''. 5''-Hexamethoxy-2. 4'. 4''-trinitro-6-carboxy-

triphenylmethan. (Formel XV.) 4 g 4. 5. 2'. 5'. 2''. 5''-Hexamethoxy-6-carboxy-triphenylmethan wurden portionsweise, unter stetem Umrühren, in 8 ccm — auf -10° C abgekühlte — Salpetersäure (d: 1.525) eingeführt. Nach 1 stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das Nitroprodukt in Form gelber Flocken ausfiel. Aus Eisessig glänzende, ziegelrote Krystalle. Fp.: 212° C. Leicht löslich in Eisessig, Anilin und Nitrobenzol, schwer in heissem Alkohol. 10 %ige Natronlauge löst die Substanz auch in der Siedehitze nicht auf.

0.1532 Sbst. 0.2898 g CO_2 , 0.0588 g H_2O
 0.1882 g Sbst. 11.42 ccm N (18° C; 746 mm.)
 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_3$ Ber.: C 51.74, H 4.15 N 6.97
 Gef.: C 51.61, H 4.29, N 6.99 %.

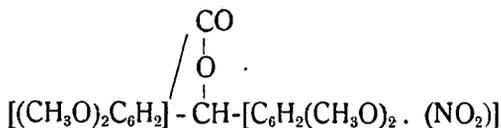
4-Nitro-3-(2'. 5'.-dimethoxy)-phenyl-mekonin.



Man lässt zu einem innigem Gemisch von 2.5 g Nitroopiansäure und 2.4 g Hydrochinon-dimethylaether allmählich, unter stetem Umrühren, 33 ccm 95 %iger Schwefelsäure zufließen und giesst die gelblich-braune Suspension nach 2 stündigem Stehen in Wasser. Die ausgeschiedene Masse erstarrt nach 12 stündigem Stehen und kann nun aus Eisessig umgelöst werden. Ocker-gelbe, glänzende Krystalle, die bei 184° C schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in heissem Alkohol. Ausbeute an Reinprodukt etwa 50 % der Theorie.

0.2004 g Sbst. 0.4226 g CO_2 , 0.0830 g H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$ Ber.: C 57.60 %, H 4.53 %
 Gef.: C 57.53 %, H 4.63 %.

3-(2'. 5'-Dimethoxy-4'-nitro)-phenyl-mekonin.



Ein inniges Gemisch von 2.1 g Opiansäure und 2.4 g Nitrohydrochinon-dimethylaether wurde tropfenweise mit 3 ccm 95 %iger Schwefelsäure behandelt. Man goss nach 1 stündigem

Stehen das rötliche Reaktionsgemisch in Wasser, erwärmt auf 60° C und filtriert. Aus Alkohol krystallisieren grünlich-gelbe, verfilzte Nadeln aus, die bei 178° C schmelzen. Ausbeute schlecht. Die Substanz löst sich in Alkohol, Eisessig und Toluol; Laugen lösen sie nicht.

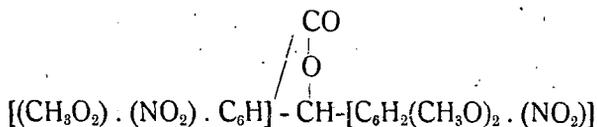
0.1570 g Sbst. 0.3302 g CO_2 , 0.0644 g H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$ Ber.: C 57.60 %, H 4.53 %
 Gef.: C 57.38 %, H 4.59 %

(2". 5".-Dimethoxy-4'-nitro)-phenyl-3'-(4'-nitro)-mekonyl-(4-nitro)-3-mekonin. (Formel XVI.) Man versetzt ein inniges Gemisch von 2.5 g Nitro-opiansäure und 2.4 g Nitro-hydrochinon-dimethyläther mit 6 ccm 95 %-iger Schwefelsäure. Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wird aus Eisessig umgelöst. Gelbliche Krystalle; Fp.: 217° C. Ausbeute ca. 40 % der Theorie.

Eine mit weniger Schwefelsäure durchgeführte Kondensation lieferte eine höher schmelzende Verbindung, die jedoch nicht analysenrein gewonnen werden konnte.

0.1654 g Sbst. 0.3099 g CO_2 , 0.0527 g H_2O
 0.1922 g Sbst. 10.67 ccm N (17° C; 750 mm.)
 $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{16}\text{N}_3$ Ber.: C 51.14 %, H 3.50 %, N 6.39 %
 Gef.: C 51.11 %, H 3.57 %, N 6.45 %

4-Nitro-3-(2'. 5'-dimethoxy-4'-nitro)-phenyl-mekonin.



4 g 4-Nitro-3-(2'. 5'-dimethoxy)-phenyl-mekonin wurden in, auf -10° C abgekühlte, Salpetersäure (d: 1.525) gestreut. Man goss das Gemisch nach 1 stündigem Stehen in Wasser, wobei das Kondensationsprodukt in roten Flocken ausfiel. Aus Eisessig umgelöst orange-gelbe, glänzende Krystalle, welche bei 197° C schmelzen. — Ausbeute sehr schlecht. — Die Verbindung löst sich in Eisessig und Nitrobenzol leicht, in heissem Alkohol schwer.

0.1460 g Sbst. 8.64 ccm N (19° C; 746 mm.)
 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2$ Ber. N 6.67 %, Gef. N 6.79 %

3-(2'-Oxy-1'-naphthyl)-mekonin. (Formel XVII.) 2' g Opiansäure und 1.45 g β -Naphthol wurden durch gelindes Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst. Man gab hierauf zur Lösung, unter Eiskühlung,

15 ccm conc. Schwefelsäure, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur nicht über 30° C steige. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen; es schieden schwach rosa gefärbte Flocken aus, die, nach Waschen mit heissem Wasser, aus Alkohol umgelöst wurden. Weisse Krystalle; Fp.: 210° C. Löslich in Alkohol, Eisessig und Laugen; mit conc. Schwefelsäure feilchenblaue Halochromie.

0.1908 g Sbst. 0.5000 g CO₂, 0.0804 g H₂O

C₂₆H₁₆O₅ Ber. C 71.43 %, H 4.44 %

Gef. C 71.49 %, H 4.71 %.

Das selbe Kondensationsprodukt entsteht auch dann, wenn man durch die essigsäure Lösung der Reaktionskomponenten 1 Stunde lang trockenes Salzsäuregas leitet.

Acetylverbindung. Kann mit Hilfe der Liebermannschen Methode leicht gewonnen werden. Aus Alkohol weisse Krystalle. Fp.: 134° C.

0.1752 g Sbst. 0.4480 g CO₂, 0.0749 g H₂O

C₂₂H₁₆O₆ Ber. C 69.84 %, H 4.75 %

Gef. C 69.76 %, H 4.78 %.

5. *6-Dimethoxy 2-(2'-oxy-1'-)menaphtyl-benzoesäure.* (Formel XVIII.) 2 g 3-(2'-Oxy-1'-)naphtyl-mekonin wurden in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Zinkstaub (12 g) versetzt und am Wasserbade 5 Stunden lang mit conc. Salzsäure behandelt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen des Alkohols eine braune Masse, welche aus Alkohol umgelöst schwach gelbe, feine Krystalle lieferte. Fp.: 171° C. — Ausbeute 75 %. — Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, und Eisessig, schwerer in Benzol; Laugen lösen sie schon in der Kälte. Mit conc. Schwefelsäure orange-gelbe Halochromie.

0.1646 g Sbst. 0.4290 g CO₂, 0.0810 g H₂O

C₂₀H₁₆O₅ Ber. C 71.00 %, H 5.32 %

Gef. C 71.10 %, H 5.50 %.

5. *6-Dimethoxy-2-menaphtyl-benzoesäure-anhydrid.* (Formel XIX.) 2 g 5. 6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-1'-)menaphtyl-benzoesäure wurden durch gelindes Erwärmen in 15 ccm Eisessig gelöst und zur Lösung unter Eiskühlung 15 ccm conc. Schwefelsäure gegeben. Nach 7 stündigem Stehen goss man das Reaktionsgemisch in Eiswasser. Die ausscheidende, grünliche, harzige Masse wurde mit Wasser gründlich gewaschen, und danach der Krystallisation aus

Alkohol unterworfen. Weisse Krystalle, die bei 195° C schmelzen. Ausbeute 60 %. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol. Laugen lösen die Substanz in der Kälte nicht; von conc. Schwefelsäure wird sie mit rötlich-gelber Farbe aufgenommen.

0.1678 g Subst. 0.4594 g CO₂, 0.0818 g H₂O

C₂₀H₁₆O₄ Ber. C 75.00 %, H 5.00 %

Gef. C 74.80 %, H 4.79 %.

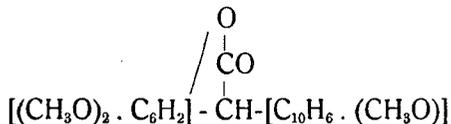
5. 6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-1'-)menaphtyl-benzoessäure-methylester. [(CH₃O)₂ · (COOCH₃) · C₆H₂]-CH₂-(C₁₀H₆ · (CH₃O)) Man löst 2.5 g 5. 6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-1'-)menaphtyl-benzoessäure in der berechneten Menge Natronlauge auf und lässt zur, am Wasserbade erwärmten, Lösung — unter starkem Schütteln — 4 ccm Dimethylsulfat zutropfen. Die ausgeschiedene breiartige Substanz wurde, nach Waschen mit Wasser, aus Alkohol umgelöst. Weisse Krystalle in quantitativer Ausbeute. Fp.: 96° C. Die Substanz löst sich in heissem Alkohol, kaltem Benzol und Eisessig; von conc. Schwefelsäure wird sie mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen.

0.1559 g Subst. 0.4128 g CO₂, 0.0864 g H₂O

C₂₂H₂₂O₅ Ber. C 72.13 %, H 6.01 %

Gef. C 72.23 %, H 6.20 %.

3-(2'-Methoxy-1'-)naphtyl-mekonin.



Die Verbindung wurde aus 3-(2'-Oxy-1'-)naphtyl-mekonin mittels Dimethylsulfat — ganz gleicher Weise, wie bei der voranstehenden Verbindung angegeben — gewonnen. Aus Alkohol weisse, glänzende, bei 145° C schmelzende Krystalle. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz löst sich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. Mit conc. Schwefelsäure tiefrote Halochromie.

0.1688 g Subst. 0.4452 g CO₂, 0.0806 g H₂O

C₂₁H₁₈O₅ Ber. C 72.00 %, H 5.18 %

Gef. C 71.96 %, H 5.34 %.

5. 6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-1'-)menaphtyl-benzoessäure. [(CH₃O)₂ · (COOH) · C₆H₂]-CH₂-[C₁₀H₆ · (CH₃O)] 2 g 3-(2'-Methoxy-1'-)naphtyl-mekonin wurden in alkoholischer Lösung mit allmählich hinzugefügtem Zinkstaub und Salzsäure reduziert; man erhitzte

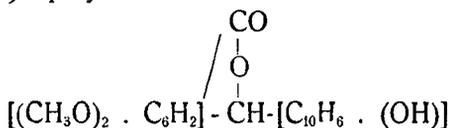
dabei 6 Stunden am Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert und die Verbindung, welche am Filter mit Zinkstaub vermengt zurückblieb, mit heissem Eisessig ausgezogen. Man kochte die ausgefallenen weissen Krystalle, zur Entfernung des eventuell beigemengten Zinksalzes, wiederholt mit Wasser aus und krystallisierte schliesslich nochmals aus Eisessig um. Fp.: 233° C. Ausbeute 60—65 % der Theorie. Conc. Schwefelsäure nimmt die Substanz mit grünlich-brauner Farbe auf.

0.1814 g Sbst. 0.4759 g CO₂, 0.0910 g H₂O

C₂₁H₂₀O₅ Ber. C 71.59 %, H 5.68 %

Gef. C 71.57 %, H 5.61 %.

3-(α-Oxy-)naphtyl-mekonin.



Die Verbindung wurde aus Opiansäure und α-Naphtol — wie bei der Kondensation der Opiansäure und des β-Naphtols angegeben — gewonnen. Aus Alkohol weisse Krystalle die bei 245° C schmelzen. Die Verbindung kann auch aus einer essigsäuren Lösung der Reaktionskomponenten, durch einleiten eines trockenen Salzsäuregasstromes, gewonnen werden. Ausbeute quantitativ. Die Substanz löst sich in Alkohol und Eisessig; laugen lösen sie in der Wärme mit intensiv gelber Farbe, welche allmählich verschwindet. Mit conc. Schwefelsäure rote Halochromie.

0.1512 g Sbst. 0.3942 g CO₂, 0.0636 g H₂O

C₂₀H₁₈O₅ Ber. C 71.42 %, H 4.44 %

Gef. C 71.13 %, H 4.70 %.

Acetylverbindung. Kann nach der Liebermannschen Methode leicht gewonnen werden. Aus Alkohol feine, weisse Nadeln. Fp.: 187° C.

0.1668 g Sbst. 0.4278 g CO₂, 0.0686 g H₂O

C₂₁H₁₈O₅ Ber. C 69.84 %, H 4.75 %

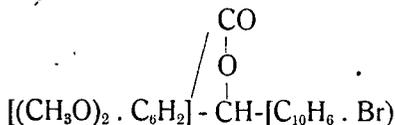
Gef. C 69.97 %, H 4.60 %.

Methylaether. Wurde mit Dimethylsulfat dargestellt. Aus Alkohol gelbe Krystalle, die bei 192° C schmelzen (bei 170° C dunkle Gelbfärbung). Mit conc. Schwefelsäure rötliche Halochromie.

0.1636 g Sbst. 0.4326 g CO₂, 0.0784 g H₂O

C₂₁H₁₈O₅ Ber. C 72.00 %, H 5.18 %

Gef. C 72.13 %, H 5.48 %.

3-(α -Brom-)naphthyl-mekonin.

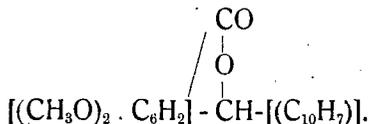
2.10 g Opiansäure und 2.70 g α -Brom-naphthalin wurden im breiten Reagenzglas innig vermischt und hierauf mit 5 ccm Eisessig versetzt. Nun gab man zum Reaktionsgemisch, unter Eiskühlung, 15 ccm conc. Schwefelsäure. Nach 3 tägigem Stehen goss man das Gemisch in Eiswasser, wobei eine grünlich-gelbe Substanz ausfiel. Aus Eisessig weisse Krystalle, die bei 182° C schmelzen. Ausbeute 70 % der Theorie. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in heissem Alkohol. Mit conc. Schwefelsäure grüne Halochromie.

0.1488 g Sbst. 0.3260 g CO₂, 0.0524 g H₂O

C₂₀H₁₅O₄Br Ber. C 60.15 %, H 3.76 %

Gef. C 59.92 %, H 3.94 %.

3-Napthyl-mekonin.



Man vermischt 2.5 g 3-(α -Brom-)naphthyl-mekonin mit 50 ccm 10 %-iger Natronlauge und führt in das Gemisch binnen 4—5 Stunden, portionsweise, 10 g Zinkstaub ein, während man am Wasserbade erwärmt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei eine grünliche, harzige — in Laugen nicht mehr lösliche — Masse ausfiel, welche aus Alkohol umgelöst bei 155° C schmelzende, weisse Krystalle lieferte. Löslich in lauwarmem Alkohol, kaltem Benzol und heissem Eisessig. Von conc. Schwefelsäure wird die Substanz mit dunkel-grüner Farbe aufgenommen.

0.1623 g Sbst. 0.4464 g CO₂, 0.0748 g H₂O

C₂₀H₁₆O₄ Ber. C 75.00 %, H 5.00 %

Gef. C 75.04 %, H 5.15 %.

* * *

Für die materielle Förderung dieser Arbeit sei dem *Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds* bestens gedankt.