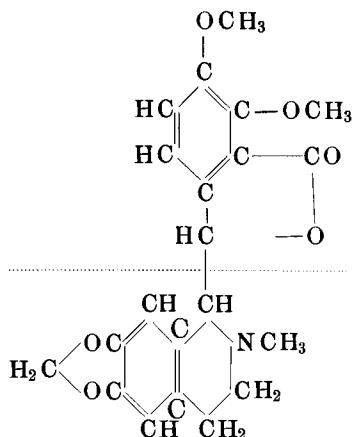


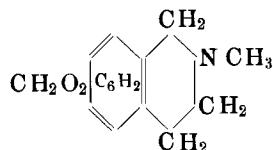
442. Martin Freund und Carl Dormeyer:
Zur Kenntniss des Hydrastins. XI.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin.]
 (Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Mai von Hrn. Freund.)

Nach der auf Grund früherer Versuche¹⁾ für das Hydrastin aufgestellten Formel:



erscheint dasselbe als Methyltetrahydroisochinolin, in dessen Benzolkern sich die Gruppe »CH₂O₂« befindet, während ein Wasserstoffatom des Stickstoffringes durch den Rest des Meconins ersetzt ist. Die durch Isolirung der Meconingruppe entstehende Basis, das Hydrohydrastinin,



ist im Bezug auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel bereits eingehend untersucht worden; das erste dabei entstehende Product ist das Hydrastinin²⁾, welches sich leicht in das Oxyhydrastinin³⁾ überführen lässt. Letzteres verwandelt sich in die Hydrastininsäure⁴⁾ und diese in das Methylimid der Hydrastsäure⁵⁾:

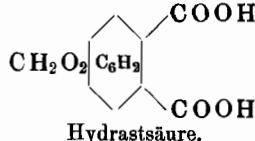
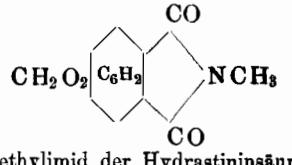
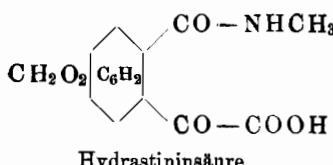
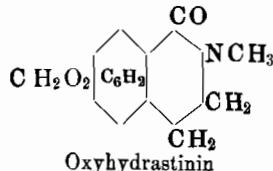
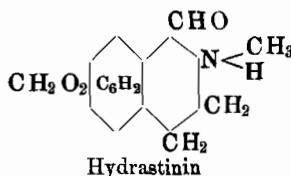
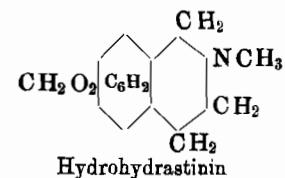
¹⁾ Freund und Rosenberg, diese Berichte XXIII, 414.

²⁾ Freund und Will, diese Berichte XX, 2403.

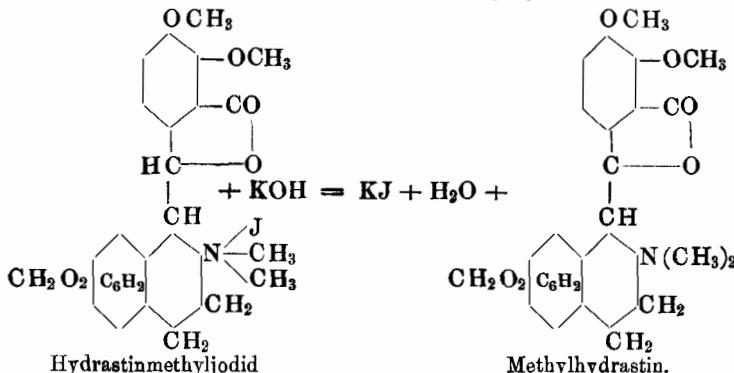
³⁾ Freund, diese Berichte XXII, 456.

⁴⁾ Freund, diese Berichte XXII, 1158.

⁵⁾ Freund und Lachmann, diese Berichte XXII, 2322.



Der Abbau des Hydrohydrastinins durch erschöpfende Alkylierung ist jedoch bisher nicht ausgeführt worden. Versuche in dieser Richtung hin anzustellen erschien schon deshalb interessant, weil es bei dem Hydrastin¹⁾ mit grosser Leichtigkeit gelungen war, das in demselben enthaltene Stickstoffatom zu eliminiren. Lässt man auf das Hydrastinmethyljodid, welches durch Digestion des Alkaloids mit Jodmethyl gewonnen wird, in wässriger Lösung verdünntes Alkali einwirken, so geht diese Verbindung, indem sich der reducirete Ring aufspaltet, in eine neue tertiäre Base, das Methylhydrastin, über.

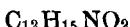


¹⁾ Freund und Rosenberg, diese Berichte XXIII, 405.

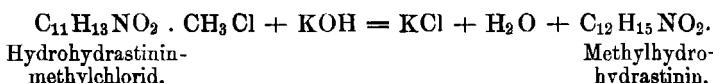
Letztere verbindet sich von Neuem mit Methyljodid und dieses Product spaltet beim Kochen mit Kalilauge Trimethylamin ab.

Das Hydrohydrastinin verhält sich, wie unsere jetzigen Versuche gezeigt haben, nicht ganz analog.

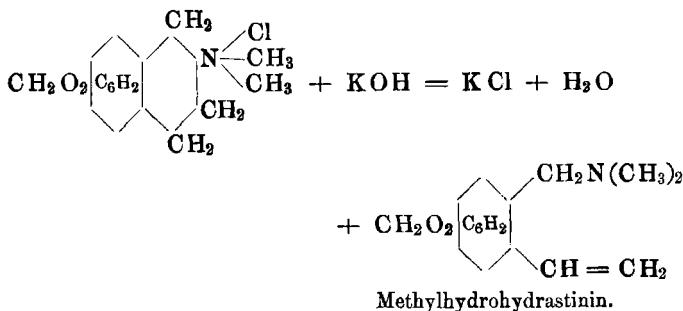
Allerdings vereinigt es sich mit Jodalkylen, ebenso wie das Hydrastin, glatt zu Additionsproducten; aber diese zeigen Alkalien gegenüber eine ausserordentliche Beständigkeit, sodass eine Zersetzung nicht herbeigeführt werden konnte. Reactionsfähig erwies sich hingegen die wässerige Lösung des durch Digestion mit Chlorsilber gewonnenen Chlorids. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge sonderte sich eine neue Basis ab, für welche die Zusammensetzung:



ermittelt wurde. Die Reaction ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Die Bildung dieses neuen Körpers, welcher mit dem Namen Methylhydrohydrastinin belegt worden ist, erfolgt unter Aufspaltung des reducirten Pyridinringes. Doch tritt letztere nicht an derselben Stelle, wie bei den Additionsproducten des Hydrastins ein, sondern sie vollzieht sich, wie von vornherein zu erwarten war, in der Weise, dass ein substituirtes Benzyldimethylamin gebildet wird.



Die Anwesenheit der ungesättigten Seitenkette $\text{CH}=\text{CH}_2$ giebt sich durch das Verhalten der Verbindung gegenüber Brom zu erkennen, welches begierig absorbirt wird. Allerdings ist es nicht gelungen, der Dibromadditionsproducte habhaft zu werden. Im Verlaufe des Reinigungsprocesses erfolgt nämlich die Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und man erhält das Monobrommethylhydrohydrastinin

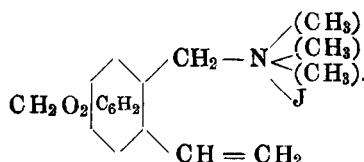


Die tertiäre Natur der neuen Base wurde durch die Herstellung des Jodmethylates erwiesen. Die Addition erfolgt mit Heftigkeit und

es entsteht das Methylhydrohydrastininmethyljodid von der Zusammensetzung



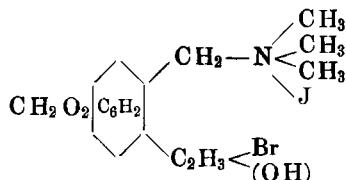
welchem folgende Constitution zuzuschreiben ist:



Auch mit dieser Verbindung wurde der Versuch angestellt, die Doppelbindung der Seitenkette durch Addition von Brom zu lösen. Der Versuch gelang auf einem kleinen Umwege und wurde bei diesem Bromadditionsproduct durch Titration festgestellt, dass gerade ein Molekül Brom fixirt wird; aber auch hier ist es uns nicht gelückt, das erwartete Product zu isoliren, sondern wir haben einen Körper von der Zusammensetzung:

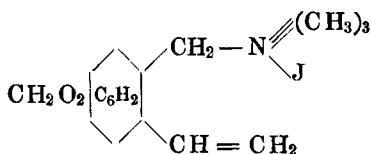


und der Constitution:

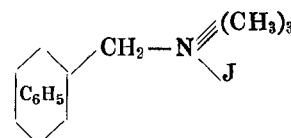


erhalten.

Das Methylhydrohydrastininmethyljodid ist ein substituirtes Trimethylbenzylammoniumjodid:



Methylhydrohydrastininmethyljodid



Trimethylbenzylammoniumjodid.

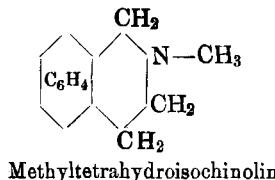
Wenn auch das letztere noch nicht hergestellt ist, so kennt man doch das analoge Triäthylbenzylammoniumjodid, welches sich bei der Destillation in Benzylchlorid und Triäthylamin spaltet¹⁾.

Auch bei dem hier in Frage kommenden Körper scheint sich eine analoge Reaction zu vollziehen, denn beim Erhitzen im Probirrohr entwickelte das Methylhydrohydrastininmethyljodid deutlichen Geruch nach Trimethylamin.

¹⁾ Ladenburg und Struve, diese Berichte X, 46. V. Meyer, X, 312.

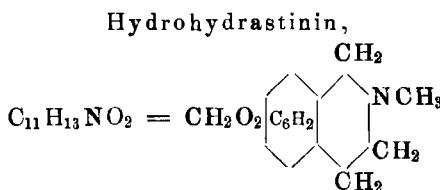
Vom weiteren Abbau haben wir bei der Kostspieligkeit des Materials geglaubt absehen zu können, zumal, wie schon anfangs erwähnt, das Hydrohydrastinin bereits früher stufenweise bis zur Hydrastsäure aboxydiert worden ist.

Bei den nahen Beziehungen, in welchen das Hydrohydrastinin zum Methyltetrahydroisoquinolin steht,



lässt sich erwarten, dass die bei dem einen beobachteten Umsetzungen auch bei dem anderen eintreten werden. Untersuchungen über das Methyltetrahydroisoquinolin liegen bisher noch nicht vor. Dagegen haben Königs und Feer¹⁾ für das isomere Methyltetrahydrochinolin den Nachweis geführt, dass durch weitere Methylierung der reducirete Pyridinring nicht gesprengt werden kann.

Das Methyltetrahydroisoquinolin wird sich in dieser Beziehung vor-aussichtlich dem Hydrohydrastinin analog verhalten.



Als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche diente das von Freund und Will²⁾ durch Reduction von Hydrastinin mit Zinn und Salzsäure dargestellte Hydrohydrastinin, ein Körper, der sich auch neben Oxyhydrastinin bei der Einwirkung von Alkali auf Hydrastinin bildet. — Obige Darstellungsmethode ist etwas umständlich, und man kann schneller zu dem gewünschten Körper gelangen, wenn man mit Natriumamalgam reducirt.

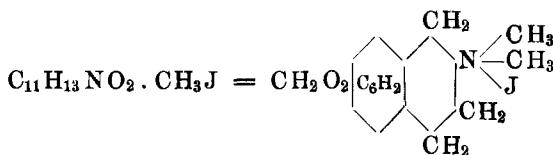
10 g Hydrastinin wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis Lösung eingetreten war. In die gekühlte Flüssigkeit wurde dann nach und nach in kleinen Mengen 8 prozentiges Natriumamalgam eingetragen und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaction stets schwach sauer erhalten. Sobald

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2393.

²⁾ Diese Berichte XX, 93.

eine herausgenommene Probe, nach dem Uebersättigen mit Alkali, beim Ausschütteln mit Aether an diesen einen Körper abgab, welcher bei 66° schmolz, wurde die Operation unterbrochen und die gesammte, vom Quecksilber getrennte, alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether erschöpft. Letzterer hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches bald zu schönen Krystallen von beinahe reinem Hydrohydrastinin erstarrte. Die Ausbeute betrug ca. 9 g.

Hydrohydrastininmethyljodid,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 12 g der freien Base in Methylalkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt. Nach kurzer Zeit erfolgte die Vereinigung der Componenten unter deutlich wahrnehmbarer Wärmeentwicklung, und bald begann auch die Abscheidung farbloser Krystalle, die zur Weiterverarbeitung rein genug sind. Aus der Mutterlauge liess sich noch eine kleine Menge der Substanz gewinnen; die Gesamtausbeute betrug 17 g. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisiert daraus in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 227—228° schmelzen. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man die Substanz in schön irisirenden Blättchen.

I. 0.1947 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.3089 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

II. 0.6067 g Substanz gaben 0.4254 g Jodsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{J}$	Gefunden
		I. II.
C	43.24	43.27 — pCt.
H	4.81	5.36 — »
J	38.14	— 37.89 »

Das Hydrohydrastininmethyljodid ist gegen Alkali sehr beständig. Dampfte man seine wässrige Lösung mit starker Kalilauge ein, so schieden sich Oeltropfen ab, die sich aber bei näherer Untersuchung als geschmolzenes Jodmethylat zu erkennen gaben. Auch lässt sich die feste Substanz mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd digeriren, ohne dass eine wesentliche Zersetzung zu bemerken wäre. Ganz analog verhält sich das schon früher von Freund und Will¹⁾ dargestellte Hydrohydrastininäthyljodid.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2404.

Platindoppelsalz des Hydrohydrastininmethylchlorids,
 $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die durch Digestion einer wässrigen Lösung des eben beschriebenen Jodids mit Chlorsilber erhaltene Flüssigkeit mit Platinchlorid, so fällt ein hellgelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in gut ausgebildeten Nadelchen vom Schmelzpunkt 230° kry-stallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man die Lösung des Jodmethylats mit Silberoxyd digerirt und das Filtrat, in welchem das Hydrohydrastininmethylhydroxyd enthalten ist, mit Platinchlorid fällt. Analyse II ist mit derart bereittem Material ausgeführt worden.

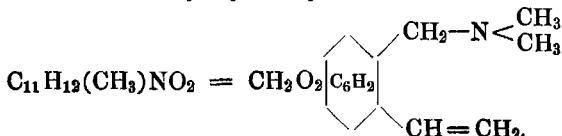
Zur Analyse wurde die Substanz bis 110° getrocknet.

I. 0.2158 g Substanz gaben 0.0514 g Platin.

II. 0.1929 g Substanz gaben 0.046 g Platin.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{12}H_{16}NO_2Cl)_2PtCl_4$	I. II.
Pt 23.69	23.82 23.84 pCt.

Methylhydrohydrastinin,



Während das Hydrohydrastininmethyljodid gegen Alkalien beständig ist, wird das entsprechende Chlorid dadurch verhältnissmäßig leicht zersetzt.

20 g des Jodmethylats wurden, in etwa 60 ccm Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Chlorsilber eine halbe Stunde lang digerirt und in das Filtrat gegen 60 g Stangenkali vorsichtig eingetragen. Dabei schieden sich Oeltropfen ab, deren Menge beim Kochen zunahm. Nachdem man das Gemisch noch eine halbe Stunde unter Rückfluss im Sieden erhalten hatte, wurde das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt, und die Destillation solange fortgesetzt, bis keine Oeltröpfchen mehr übergingen. — Im Kolben blieb, in der Kalilauge suspendirt, eine braune, ölige, blasig aufgetriebene Masse zurück, die nicht näher untersucht wurde. In Wasser und Alkohol ist sie unlöslich; doch löst sie sich in Salzsäure langsam auf. Soda oder Kalilauge fallen daraus einen gallertartigen Niederschlag. Platinchlorid liefert mit der salzauren Lösung ein amorphes Doppelsalz. —

Das wässrige Destillat, in welchem das Oel suspendirt ist, wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Stangenkali getrocknet und der Aether dann verjagt. Nachdem man den ölichen Rückstand bis zur Gewichtsconstanz in vacuo getrocknet hatte, wurde er der Analyse unterworfen.

0.2558 g Substanz gaben 0.6558 g Kohlensäure, 0.1733 g Wasser.

Ber. für C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	Gefunden
C 70.24	69.92 pCt.
H 7.3	7.52 »

Bei einer zweiten Darstellung wurde die Destillation mit Wasserdampf umgangen, das Oel von der Lauge im Scheidetrichter getrennt, mit Wasser gewaschen und dann in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten hinterblieb ein zur Weiterverarbeitung genügend reines Product. Als Ausbeute wurde dabei von 17 g angewandtem Jodmethyatl 6 g der neuen Verbindung, also gegen 57 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Im reinen Zustande bildet die Substanz ein fast farbloses, ziemlich dünnflüssiges, aminartig riechendes Oel, von stark basischen Eigenschaften. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich; auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, bläut sie dasselbe; von Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wird sie aufgenommen. Bei dem Versuche, die Base durch Destillation zu reinigen, trat Zersetzung ein.

Jodhydrat des Methylhydrohydrastinins, C₁₂H₁₅NO₂.HJ.

Während das Chlorhydrat der neuen Base beim Verdunsten der salzauren Lösung amorph zurückbleibt, ist das Jodhydrat durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Man gewinnt es mit Leichtigkeit, wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Jodkaliumlösung versetzt und den ausfallenden Niederschlag aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas schwefriger Säure umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheiden sich farblose, glänzende, sechsseitige Prismen ab, welche bei 220—221°, also 7° niedriger als das isomere Hydrohydrastininmethyljodid schmelzen. Kalilauge scheidet aus der Lösung des Salzes wieder die ölige Basis ab.

I. 0.2211 g Substanz gaben 0.3563 g Kohlensäure, 0.1037 g Wasser.

II. 0.2131 g Substanz gaben 0.1507 g Silberjodid.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ .J	Gefunden		
	I.	II.	
C 43.24	43.94	—	pCt.
H 4.81	5.21	—	»
J 38.14	—	38.21	»

Fügt man zur heißen, verdünnten Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes Kaliumbichromat, so schiessen beim Stehen goldgelbe Krystallnadelchen an, welche bei 150° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt haben.

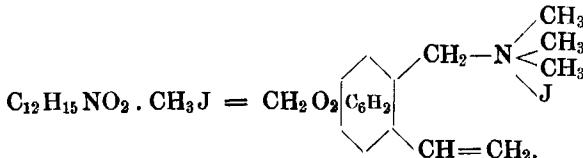
Platindoppelsalz, (C₁₂H₁₅NO₂.HCl)₂PtCl₄. Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure fällt ein krystallinischer, citronengelber Niederschlag, der sich in Alkohol und in Wasser in der

Wärme löst und beim Erkalten in undeutlich ausgebildeten Krystallen wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bedeutend niedriger als der des isomeren Doppelsalzes des Hydrohydrastiniummethyldichlorids (Schmp. 230°), nämlich bei 171°. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0.2400 g Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0.0571 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{16}NO_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.69	23.79 pCt.

Methylhydrohydrastininmethyljodid,



Das Methylhydrohydrastinin vereinigt sich ausserordentlich energisch mit Jodmethyl, und muss man die Base in etwa der zehnfachen Menge Methylalkohol lösen, um die Heftigkeit der Reaction zu vermindern. Es scheidet sich dann nach kurzem Stehen ein gut krystallisirter Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in flachen, glitzernden Prismen anschiesst. Aus heissem Alkohol krystallisiert die Substanz in sechsseitigen, wasserhellenden, oftmals durch die Pyramide abgestumpften Säulen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216 — 217°; die Ausbeute ist quantitativ.

I. 0.1845 g Substanz gaben 0.3016 g Kohlensäure, 0.0922 g Wasser.

II. 0.2287 g Substanz gaben 0.1559 g Silberjodid.

Berechnet für $C_{13}H_{18}NO_2J$	Gefunden	
	I.	II.
C 44.95	44.60	— pCt.
H 5.19	5.55	— »
J 36.60	—	36.83 »

Durch Kochen mit starkem Alkali wird das Jodmethyletat nicht verändert; dagegen macht sich ein deutlicher Geruch nach Trimethylamin bemerkbar, wenn die Substanz in einem Probirrohre erhitzt wird, während dabei gleichzeitig Verkohlung eintritt.

Methylhydrohydrastininmethylchlorid, $C_{12}H_{15}NO_2 \cdot CH_3Cl$.

Das bei der Digestion der wässrigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber gewonnene Filtrat wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und erstarrte dann zu einem Brei von Nadeln, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Säulen mit Pyramide erschienen. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in glänzenden Blättchen.

Schmelzpunkt 211°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.3877 g Substanz gaben 0.2108 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl	Gefunden
Cl 13.89	13.45 pCt.

Das Platindoppelsalz, (C₁₂H₁₅NO₂ · CH₃Cl)₂PtCl₄, wird aus der wässrigen Lösung des Chlorids als undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten. Derselbe ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 221°. Er enthält kein Krystallwasser.

0.1490 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.0338 g Platin.

Ber. für (C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt 22.90	22.68 pCt.

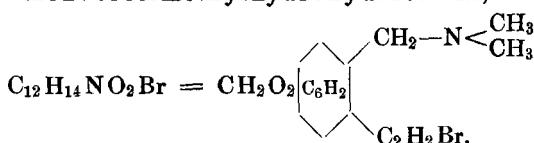
Das Goldsalz, (C₁₂H₁₅NO₂ · CH₃Cl)AuCl₃, ist ein gelber, krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 153°.

0.1176 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.0413 g Gold.

Ber. für (C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl)AuCl ₃	Gefunden
Au 35.12	35.12 pCt.

Die freie Ammoniumbase, C₁₂H₁₅NO₂ · CH₃OH, wurde in Form eines in Wasser leicht löslichen, stark alkalischen Syrups gewonnen, als man die wässrige Lösung des Jodids mit Silberoxyd digerirte und das Filtrat eindunstete. Da der Körper nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde er in der Weise identifiziert, dass man seine Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid fällte. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes lag bei etwa 220°. Der Platingehalt betrug 22.75 pCt. — Ein anderer Theil der Lösung in Salzsäure wurde durch Zusatz von Jodkalium in das Methylhydrohydrastininmethyljodid zurückverwandelt.

Monobrommethylhydrohydrastinin,



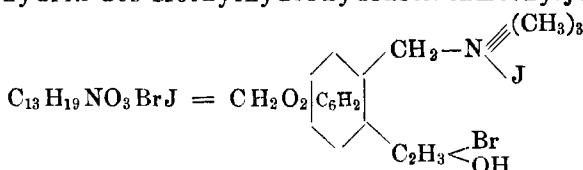
Das Methylhydrohydrastinin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff so lange versetzt, als noch Entfärbung eintrat. Während der Reaction schied sich eine braune, halbfeste Masse an den Gefäßwandungen ab, welche von der Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt wurde. Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge wurde die Substanz fest und liess sich dann aus heissem Wasser krystallisieren, wobei weisse, octaëdrische Individuen erhalten wurden. Auch aus Alkohol lässt sich die Substanz krystallisiert erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt bei 187°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1195 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0.2200 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ NO ₂ Br	Gefunden
C 50.70	50.21 pCt.
H 4.93	5.45 »

Der neue Körper ist also durch Eintritt von einem Bromatom für Wasserstoff entstanden; man wird jedoch nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass ursprünglich ein Molekül Brom addirt worden ist und dass bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Alkali sich Bromwasserstoff abgespalten hat. Diese Annahme findet auch durch die weiter unten beschriebenen Versuche eine Stütze.

Bromhydrin des Methylhydrohydrastininmethyljodids,



Um einen weiteren Beweis für das Vorhandensein der Gruppe $\rightarrow\text{CH}=\text{CH}_2$ zu erbringen, wurde der Versuch angestellt, Brom an das Methylhydrohydrastininmethyljodid zu addiren. Da aber hierbei eine Abscheidung von Jod eintrat, wurde das Jodid erst mittelst Chlor-silber in das Chlorid verwandelt und die wässrige Lösung desselben mit Bromwasser bis zur Entfärbung versetzt. Dabei scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag aus, der anfangs immer wieder gelöst wird. Das Filtrat wurde etwas eingeengt und dann, da es wenig Neigung zum Krystallisiren zeigte, mit Jodkaliumlösung versetzt. Nach einem Stehen schieden sich feste, etwas braun gefärbte Massen ab, die aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure umkrystallisiert und dabei in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 177° erhalten wurden. Die Substanz hat die Zusammensetzung:



- I. 0.1954 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.2539 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.
- II. 0.1766 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.2254 g Kohlensäure und 0.072 g Wasser.
- III. 0.3305 g Substanz gaben 0.3150 g AgBr + AgJ.

Berechnet für		
C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Br ₂ J	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ BrJ	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ BrJ
C 30.77	36.62	35.13 pCt.
H 3.55	3.99	4.28 »
AgBr + AgJ 120.51	99.29	95.27 »

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	35.41	34.81	— pCt.
H	4.61	4.53	— »
AgBr + AgJ	—	—	95.31 »

Der Körper ist also durch Addition von 1 Molekül unterbromiger Säure entstanden. Dass aber im Anfang zwei Atome Brom aufgenommen werden, von denen erst später durch die Einwirkung des Wassers das eine durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, wurde durch einen Titrirversuch festgestellt. 0.8027 g des Jodids wurden in wässriger Lösung durch Digestion mit Chlorsilber quantitativ in das Chlorid verwandelt, das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt und je 50 ccm der Lösung mit Bromwasser behandelt, bis sich die Sättigung durch Gelbfärbung zu erkennen gab. In zwei Versuchen wurden 5.4 ccm von dem Bromwasser gebraucht, von welchem 1 ccm 0.0184 g Brom enthielt. Dies entspricht also 0.0995 g Brom, während die Theorie 0.0927 g erfordert.

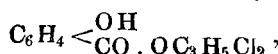
443. Christian Göttig: Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern der Metaoxybenzoësäure und einen neuen Ester dieser Säure.

(Eingegangen am 12. August.)

Eine kürzlich¹⁾ mitgetheilte Methode zur Darstellung eines Dichlorhydrinesters der Salicylsäure hat bei ihrer Anwendung behufs Gewinnung entsprechender Ester der Metaoxybenzoësäure theilweise analoge Resultate ergeben.

Bei Behandlung einer Lösung von Metaoxybenzoësäure in Glycerin mit Salzsäuregas entstehen im Wesentlichen zwei äusserlich unterscheidbare Materien, deren Mengenverhältniss von dem Wärmegrade, bei welchem die Salzsäure einwirkt, sowie auch vielleicht von der Concentration der Lösung abhängig ist.

Bei beträchtlich unterhalb 100° C. liegender Temperatur erhielt ich unter Anwendung nicht sehr concentrirter Lösungen den wohlkrystallisierten Metaoxybenzoësäure- β -Dichlorhydrinester,



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 508.