

59. E. v. Gerichten: Zur Kenntniss des Cotarnins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 11. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (d. Ber. XIII, 1635) gelang es mir, in der Apophyllensäure, dem einzigen, bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen, stickstoffhaltigen Oxydationsprodukte des Cotarnins, ein Pyridinderivat und zwar einen sauren Methyläther einer Dicarbonsäure des Pyridins zu erkennen. Das Cotarnin selber muss demnach einen Pyridinkern enthalten. Demgemäss kam es zunächst darauf an, die Zwischenglieder zwischen Cotarnin und Apophyllensäure in dieser Richtung zu untersuchen. Von derartigen Körpern sind bis jetzt bekannt, die Cotarnaminsäure von Matthiessen und Foster und dann das Tarconin und das Bromtarconin, welche Wright zuerst dargestellt und untersucht hat. Das Bromtarconin schien am geeignetsten als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen. Das Bromtarconin giebt beim Erhitzen mit Natronkalk Pyridin und dasselbe thuen alle von mir aus Bromtarconin dargestellten Körper. Ob nun im Cotarnin ein Pyridin mit langer Seitenkette oder ob etwa ein Chinolinkern darin anzunehmen ist, muss vorerst unentschieden bleiben. Das letztere scheint nicht der Fall zu sein, da ich aus keinem Cotarninabkömmling Chinolin erhalten konnte. In Folgendem sind die bis jetzt aus Cotarnin erhaltenen Basen zusammengestellt:

Cotarnin	$C_{12}H_{13}NO_3$
Cotarnaminsäure	$C_{11}H_{11}NO_3$ (Matthiessen und Foster)
Tarconin	$C_{11}H_9NO_3$ (Wright)
Bromtarconin	$C_{11}H_8BrNO_3$ (Wright)
—	$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (Wright)
Nartin	$C_{20}H_{16}N_2O_6$ (v. Gerichten)
Cupronin	$C_{21}H_{18}N_2O_6$ (v. Gerichten)
Tarnin	$C_{10}H_9NO_3$ (v. Gerichten).

Die Cotarnaminsäure wurde dargestellt von Matthiessen und Foster durch Erhitzen des Cotarnins mit concentrirter Salzsäure auf 140° . Es spaltet sich Chlormethyl ab und für das beim Erkalten in schönen Nadeldrusen sich abscheidende Hydrochlorid der Cotarnaminsäure fanden Matthiessen und Foster die Formel $C_{11}H_{13}NO_4 \cdot HCl$. Da aber die Analysenzahlen, welche die Entdecker dieses Körpers gefunden haben, nur ungefähr auf die Formel $C_{11}H_{13}NO_4 = C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$ stimmen, habe ich die Untersuchung des Körpers wiederholt. — Das Hydrochlorid des entmethylirten Cotarnins (Cotarnaminsäure) krystallisirt sehr leicht aus Wasser in schönen weissen Nadeldrusen. Ueber Schwefelsäure verliert der Körper sein

Krystallwasser vollständig. Er kann im Luftbad bei 110° — 120° getrocknet werden, ohne an Gewicht wesentlich einzubüssen oder zuzunehmen. Jedoch ändert sich die Farbe des Körpers; er wird gelb und nach längerer Zeit grün. Die Analyse des kurze Zeit bei 110° getrockneten Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl$.
C	54.7	54.7
H	4.9	4.9.

Das entmethylirte Cotarnin selber wurde nicht dargestellt, da es ein an der Luft ausserordentlich leicht zersetzlicher Körper ist. Erhitzt man entmethylirtes Cotarnin mit viel concentrirter Salzsäure auf 160° etwa 3 Stunden, so findet man nach dem Erkalten die Flüssigkeit tiefroth gefärbt, obne dass beim Oeffnen der Röhre starker Druck wahrnehmbar wäre. Bei 250 — 280° scheint der Körper mit Salzsäure völlig zersetzt werden, aber ohne dabei Methyl als Chlor-methyl abzugeben. Die grüne Lösung, die man erhält beim Stehenlassen der wässrigen Lösung der salzsauren Cotarnaminsäure an der Luft, ebenso wie die grüne, intensiv roth fluorescirende Lösung, die beim Behandeln desselben Körpers mit Natriumnitrit erhalten wird, zeigen den allgemeinen Charakter des Chlorophyllspectrum.

Wright hat durch Einwirkung von Brom auf Hydrocotarnin und auf Cotarnin und durch Erhitzen dieser Bromadditions- resp. Substitutionsprodukte Körper dargestellt, deren weitere Untersuchung aussichtsvoller zu sein schien. So erhielt Wright durch Erhitzen des Monobromcotarnins auf 190 — 210° unter Brommethylentwicklung neben einem in grosser Menge auftretenden blauen Condensationsprodukte in geringer Menge einen Körper $C_{11}H_9NO_3$, den er Tarconin (Anagramm von Cotarnin) nannte. Analog entsteht beim Erhitzen des Monobromcotarnindibromids auf 190 — 210° ein Monobromtarconin: $C_{12}H_{12}BrNO_3Br_2 \cdot BrH = HBr + CH_3Br + C_{11}H_9BrNO_3 \cdot HBr$. Dieses Bromotarconin (Wright) benutzte ich als Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. Bezüglich des Bromotarconins kann ich die Angaben seines Entdeckers vollständig bestätigen und theilweise ergänzen. Die Darstellung des Körpers gelingt leicht in folgender Weise: Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird allmählich in überschüssiges stark verdünntes Bromwasser unter beständigem Umschütteln eingetragen. Es scheidet sich sofort fein zertheiltes bromwasserstoffsäures Monobromcotarnindibromid aus. Erwärmung ist zu vermeiden. Der gewaschene lufttrockene Niederschlag wird in Portionen zu 50 g im Oelbade auf ca. 170 — 185° erhitzt, so lange bis die ganze Masse geschmolzen ist. Je niedriger man dabei die Temperatur zu halten vermag, desto besser ist die Ausbeute. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. Beim

Erkalten scheidet sich im dunkelgrün gefärbten Filtrate eine dicke Masse von Krystallblättern ab. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und die tiefgrün gefärbte wässrige Lösung der Krystallmasse mit Thierkohle entfärbt. Im noch schwach braungelb gefärbten Filtrate von der Thierkohle scheiden sich dann beim Erkalten rasch lange Nadeln des Hydrobromids der neuen Base aus. Letztere werden in Wasser gelöst und in verdünnter warmer Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das freie Bromtarconin in langen, seidglänzenden, orangeröthen Nadeln ab. Das freie Bromtarconin löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in etwas verdünntem Alkohol. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in orangefarbenen Nadeln. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Bromtarconins ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_2$ (Wright)	
C	47.1	46.8	46.81	47.24 pCt.
H	2.8	2.76	2.84	3.08 -
Br	—	—	28.37	28.48 -
N	—	—	4.96	— -

Die orangefarbenen krystallwasserhaltigen Nadeln verloren bei 100°:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_2 \cdot 2H_2O$ (Wright)	
H ₂ O	11.07	11.32	11.09—11.40 pCt.

Das salzsaure Bromtarconin verlor bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8BrNO_2 \cdot HCl + 2H_2O$ (Wright)	
H ₂ O	10.06	10.16	10.87 pCt.

Bei 100° getrocknet wird das Bromtarconin tief scharlachroth. Bei 235—238° schmilzt es und verwandelt sich dabei in einen blauen, in Wasser unlöslichen Körper. Die Salze des Bromtarconins werden schon durch kaltes Wasser zersetzt. Auch das Platindoppelsalz verliert beim Auswaschen mit Wasser Platinchlorid. Das salzsaure Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Alkohol. Beim Glühen mit Natronkalk giebt es, wie auch die freie Base, starken Pyridingeruch. Beim Erhitzen auf etwa 300° geht es in das Chlorid einer neuen bromfreien Base über. Dieselbe entsteht nach Wright überhaupt beim Erhitzen aller dieser Bromsubstitutions- resp. Additionsprodukte des Cotarnins. Wright giebt derselben die Formel: $C_{20}H_{14}N_2O_6$. Er hat ein basisches Hydrobromid und das, wie es scheint, neutrale Sulfat der Base analysirt und für diese Salze folgende Formeln $4C_{20}H_{14}N_2O_6 \cdot 3HBr$ und $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2SO_4H_2$ gefunden. Diese in trockenem Zustande indigoblauen, kupferglänzenden Salze der ein gleiches Aussehen zeigenden Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$ sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. so ziemlich unlöslich. Das basische Hydro-

bromid löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und zwar mit violetter, in Anilin oder Eisessig mit tiefblauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich sehr leicht mit intensiv fuchsinrother Färbung. Auch das Bromotarconin löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die aber beim Erwärmen rasch in tiefbraunroth übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus dieser Lösung braune Flocken aus.

Erhitzt man freies Bromtarconin mit wenig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre etwa 3 Stunden auf 120—130°, so findet man nach dem Erkalten die grünbraune Flüssigkeit durchsetzt mit einer dicken Masse gelber Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich starker Druck. Es entweicht Kohlensäure und ein mit blaugrüner Flamme brennendes Gas, das wohl nichts anderes als Chlor- resp. Brommethyl ist. Der Röhreninhalt wird auf's Filter gebracht, die braungrüne Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand auf dem Filter mit wenig Wasser gewaschen. Es hinterbleibt ein aus hellgelben Nadeln bestehender Körper, der in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Er repräsentirt das salzsaure Salz einer neuen, bromfreien Base, des Nartins. Die Feststellung der Formel dieses Körpers war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als dieses Salz schon beim Auswaschen mit Wasser Salzsäure verliert, beim Umkrystallisiren aber aus warmem Wasser rasch in basischere Körper übergeht. Die Analysen des direkt aus concentrirter Salzsäure krystallisirten Körpers verschiedener Darstellungen ergaben:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{16}N_2O_6(HCl)_2$
C	52.7	53.2	—	—	52.98 pCt.
H	4.3	4.2	—	—	3.97 -
Cl	—	—	15.7	15.8	15.67

Beim Umkrystallisiren mit Wasser verliert der Körper Salzsäure. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich plötzlich eine flockige, aus Nadeln bestehende, hellgelbe Masse aus, die je nach Umständen entweder das basische Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot HCl$ oder ein Gemenge desselben mit dem neutralen darstellt. So lieferten derartige Fällungen bei der Analyse folgende Zahlen (die Körper waren theilweise im Vacuum über SO_4H_2 , theilweise bei 100° getrocknet):

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot HCl$
C	54.46	54.7	57.3	57.7	57.9	57.7 pCt.
H	4.16	—	4.5	4.3	4.2	4.1 -
Cl	15.3	15.2	8.7	—	—	8.5 -

Das basische Salz löst sich nur schwer in kaltem Wasser. Wird es mit Wasser gekocht, so verliert es Salzsäure und es scheidet sich

eine röthliche, noch basischere Verbindung ab. Versetzt man die wässrigen Lösungen dieser Hydrochloride mit Natronhydrat, Ammoniak oder kohlensaurem Natron, so erhält man rothgelbe klare Lösungen. Die Base wird durch diese Reagentien nicht gefällt. Mit doppelkohlensaurem Natron oder essigsurem Natron geben die Lösungen der Chloride Fällungen. Und zwar scheidet sich in diesen Fällen die Base als feiner orangerother Niederschlag aus. Vermeidet man Ueberschuss von Natriumbicarbonat oder Acetat, so ballt sich nach etwa 12stündigem Stehenlassen die Fällung zu schönen langen, braunroth gefärbten Nadeln zusammen.

Beim Abfiltriren und Auswaschen der freien Base färbt sich dieselbe dunkelroth und beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich dunkelbraun. Jedoch scheinen diese Färbungen keine tiefer gehenden Zersetzungen anzudeuten, da die dunkelbraune Base sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure mit dunkelgelber Farbe löst und beim Concentriren sehr rasch die langen Nadeln des neutralen Hydrochlorides liefert. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base gab bei Portionen verschiedener Darstellungen folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{16}N_2O_6$
C	62.8	62.8	63.1 pCt.
H	4.3	4.5	4.2 -
N	—	6.9	7.3 -

Die Lösungen der Hydrochloride dieser Base geben mit Platinchlorid gelbe Fällungen, die sich aber rasch grün und dunkelgrün färben. Mit essigsurem Kupfer geben sie eine braune, gelatinöse Fällung eines Kupfersalzes, leichtlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Mit essigsurem Baryt entsteht eine weisse, flockige Fällung, die sich beim Kochen bräunt, essigsaurer Kalk liefert röthlich braune Flocken, die sich beim Erhitzen rasch dunkelbraun färben. Eisenchlorid liefert eine tiefbraune Färbung. Salpetersaures Silber wird sofort reducirt. Die freie Base zersetzt sich schon unter 200° ohne zu schmelzen. Ihre Hydrochloride färben sich beim Trocknen bei 110° langsam grün, ohne dass wesentliche Gewichts-differenzen beobachtet werden können. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, färben sie sich erst bei ca. 220° grün und dann allmählich schwarz und schmelzen erst allmählich über 275° zu einer blauschwarzen Masse. Dieselbe löst sich in kochendem Wasser leicht zu einer blaugrünen Lösung. Die neue Base liefert also nicht dasselbe Condensationsprodukt wie die gebromten Körper, die Wright in Händen hatte. Denn letzteres, aus dem Hydrobromid des Bromtarconins z. B. erhalten durch Erhitzen desselben auf ca. 300° ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und zwar mit violetter Farbe. Versetzt man eine concentrirte Lösung der Hydrochloride der neuen Base mit wenigen Tropfen Natron-

hydrat, so färbt sie sich zunächst rothbraun, allmählich dunkler, und schliesslich fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, der sich leicht in Wasser löst, also aus verdünnten Lösungen der Hydrochloride überhaupt nicht erhalten werden kann. Die rothbraune alkalische Lösung der Base entfärbt sich beim Stehen an der Luft. Die auf diese Weise entstehenden Oxydationsprodukte sind noch nicht untersucht. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine über 250° schmelzende Carbonsäure des Pyridins erhalten. Erhitzen der Base mit Natronkalk liefert intensiven Pyridingeruch. Erhitzen mit Zinkstaub ebenso. Chinolin konnte in keiner Weise aufgefunden werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in prachtvolles Fuchsinroth übergeht.

Erhitzt man freies Bromtarconin im geschlossenen Rohre mit nicht zu grossem Ueberschusse von Wasser 3—4 Stunden auf 150—160°, so ist die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten mit zweierlei Arten von Krystallen durchsetzt, mit langen gelben und mit dunkeln, im auffallenden Lichte prachtvoll kupferglänzenden, im durchfallenden blaugrünen Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure, ein brennbares Gas wurde nicht beobachtet. Beide Körper lassen sich leicht von einander trennen durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser. Die kupferglänzenden Nadeln sind in kaltem Wasser wenig löslich, sehr leicht aber die gelben Nadeln. — Der kupferglänzende Körper repräsentirt das Hydrobromid einer bromfreien Base, die den Namen Cupronin tragen möge. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, zunächst mit rein tiefblauer Farbe, die aber bald in Violett übergeht. Er scheint sich also in wässriger Lösung zu zersetzen. Durch saures kohlen-saures Natron wird aus der möglichst wenig erwärmten wässrigen Lösung des Körpers eine braune Fällung einer neuen Base erzeugt. Kohlen-saures Natron löst dieselbe leicht mit braungrüner Farbe, ebenso leicht löst sie sich in Natronhydrat, aber in kurzer Zeit entsteht eine flockige Ausscheidung.

Die Analyse des Hydrobromids ergab:

	Gefunden				Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_6HBr$ 53.0 pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C	52.4	52.3	—	—	53.0 pCt.
H	4.0	3.9	—	—	4.0 -
Br	—	—	17.1	16.9	16.84 -

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper rasch mit prachtvoll fuchsinrother Farbe.

Der durch Digestion mit viel Wasser von den kupferglänzenden Nadeln getrennte Körper repräsentirt das Hydrobromid einer neuen bromfreien Base, des Tarnins. Dieselbe wird aus der Lösung ihres Hydrobromides mit Natronhydrat oder mit kohlen-saurem Natron gefällt. Sie zeigt in ihrem Aussehen viele Aehnlichkeit mit dem Brom-

tarconin. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser (Bromtarconin löst sich darin ziemlich schwer) und in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie krystallisirt aus ihren Lösungen in langen, sehr feinen, orangeröthen, seideglänzenden Nadeln, die schon im Vacuum über Schwefelsäure Wasser verlieren und scharlachroth werden. Sie schmilzt noch nicht bei 270°. Ihr Hydrochlorid und Hydrobromid sind leicht löslich in kaltem Wasser. Analysirt wurde ein bei 110° getrocknetes Produkt, das sich etwas braun gefärbt hatte.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$
C	62.2	62.8 pCt.
H	4.7	4.7 -

Ob diesem Körper überhaupt die Molekulargrösse, die einer Formel $C_{10}H_9NO_3$ entspricht, zukommt, muss erst noch entschieden werden. Jedenfalls scheint mir dieser Körper einer der wichtigsten von allen bis jetzt erhaltenen halogenfreien Cotarninabkömmlingen zu sein, wegen seiner Beständigkeit, leichten Darstellbarkeit, verhältnissmässig niederem Kohlenstoffgehalte u. s. w. Mit Natronkalk erhitzt liefert er intensiven Pyridingeruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos. Beim Erwärmen wird die Lösung braunroth. Die Untersuchung der Beziehungen der neuen Körper zu einander und hauptsächlich das Studium ihrer Oxydationsprodukte wird fortgesetzt.

München, 7. Februar 1881.

60. C. Böttinger: Ueber Brenztraubensäureäthyläther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Aetherarten der Brenztraubensäure sind nur wenig bekannt. Unter dem Namen Pyruvil hat Schlagdenhauffen¹⁾ eine Substanz²⁾ beschrieben, welche er durch Destillation der Weinsäure mit Glycerin erhielt und als Glycerinäther der Brenztraubensäure auf-

¹⁾ Diese Berichte V, 220. Jahresber. f. Chem. 1872, 508.

²⁾ Unter den Produkten der trocknen Destillation der Glycerinsäure (Ann. Chem. 196, 96) fand ich einen dem Pyruvil sehr ähnlichen Körper, welchen ich Glycuvinsäure genannt habe. Die Glycuvinsäure ist vielleicht ein Brenztraubensäure- und Essigsäureäther der Glycerinsäure. Sie bildet Salze, aus welchen sie wieder abgeschieden werden kann. Ein Silbersalz der Substanz kann gewonnen werden, wenn man dieselbe mit Silberoxyd und Wasser auf dem Wasserbad digerirt. Es löst sich leicht in Wasser, krystallisirt in Nadeln und enthält bei 100° getrocknet 39.42 pCt. Silber, da 0.1819 g Substanz beim Glühen 0.0717 g Silber hinterliessen. Die Formel $C_8H_5AgO_4$ verlangt 39.56 pCt. Silber.