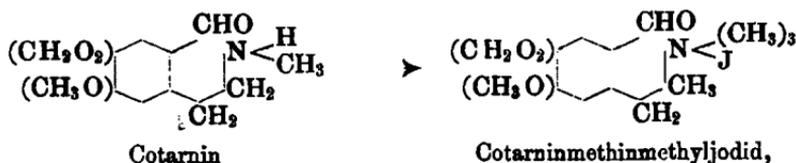


48. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cotarnins.

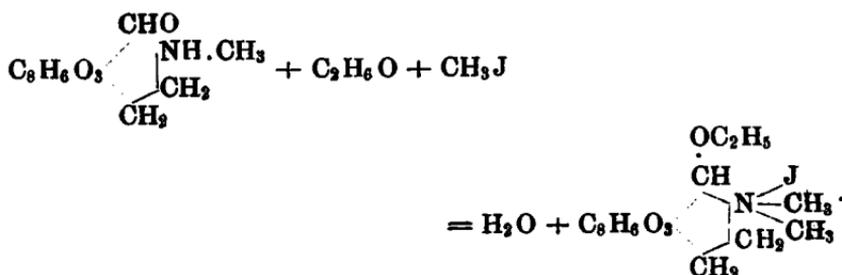
[Mitbearbeitet von Hugo Preuss. Mittheilung aus dem Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

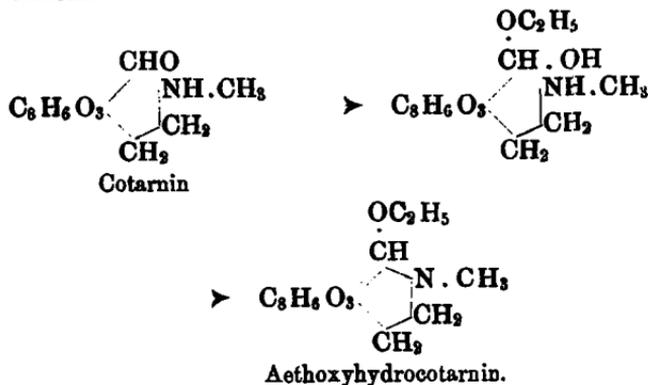
Wie Roser¹⁾ bei Cotarnin gefunden hat und ich²⁾ beim Hydrastinin beobachtet habe, verläuft die Einwirkung von Jodmethyl auf diese Basen bei Anwesenheit von Alkohol anders als bei Ausschluss desselben. Während im letzten Fall das Methinjodmethylat entsteht, z. B.



nimmt in alkoholischer Lösung, wie Roser nachweisen konnte, ein Molekül des Lösungsmittels an der Reaction theil, und es wird ein Derivat des Isochinolins gebildet:



Es war zu vermuthen, dass hierbei intermediär Aethoxyhydrocotarnin auftritt.



¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 360.

²⁾ Diese Berichte 22, 2337.

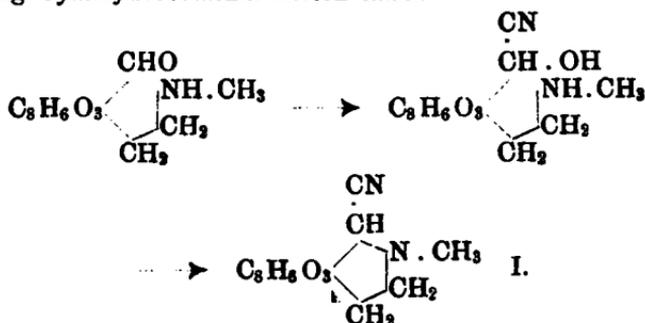
Die Darstellung eines derartigen Productes ist bisher nicht gelungen; es erschien jedoch nicht ausgeschlossen, dass analog constituirte Verbindungen sich fassen lassen würden, wenn man Cotarnin mit Substanzen in Reaction brachte, die sich leicht an die Aldehydgruppe unter Bildung eines Hydroxyls addiren. Ich habe schon vor längerer Zeit unter Mitwirkung von Hrn. Preuss eine Reihe derartiger Versuche angestellt und möchte mit der Veröffentlichung derselben nicht länger warten, da unterdessen das bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Cotarnin entstehende Product auch von Hantzsch und Kalb¹⁾ gewonnen und für ihre Betrachtungen über Pseudoammoniumbasen mitverwerthet worden ist.

Trägt man Cotarnin in wasserfreie Blausäure ein oder leitet man Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Base, so entsteht ein in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslicher Körper, welcher umkrystallisirt bei 95—96° schmilzt und die Zusammensetzung

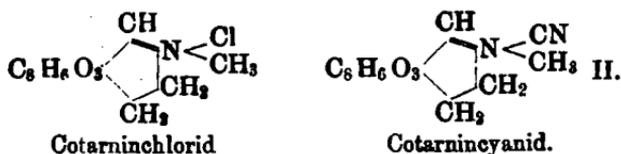


besitzt.

Für die Constitution desselben kommen zwei Formeln in Betracht. Reagirt die Blausäure zunächst mit der Aldehydgruppe des Cotarnins, so wird ein Cyanhydrin entstehen, welches unter Wasserabspaltung Cyanhydrocotarnin liefern kann.



Verläuft dagegen die Einwirkung des Cyanwasserstoffs ebenso wie die des Chlorwasserstoffs, so muss die Cyangruppe am Stickstoff haften.



Während das Chlorid durch Alkali wieder in Cotarnin zurückverwandelt wird, ist der neue Körper dagegen beständig. Dieser Umstand spricht für Formel I und letztere wird auch durch das

¹⁾ Diese Berichte 32, 3131.

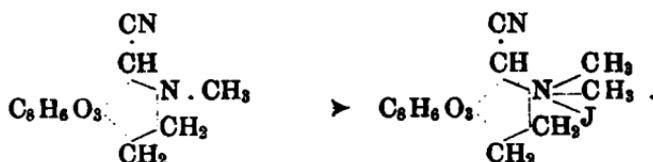
Verhalten gegen Jodmethyl gestützt, welches additionell leicht aufgenommen wird. Die hierbei entstehende Verbindung (Schmp. 204—205°) von der Zusammensetzung



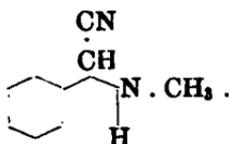
ist gegen Säuren dermaassen beständig, dass sie z. B. aus concentrirter, kochender Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden kann. Durch Alkalien hingegen wird die Substanz sehr leicht in einen bei 235° schmelzenden Körper,



übergeführt, welcher bei weiterer Einwirkung von Alkali die Verbindung $C_{14}H_{18}N_2O_4$ liefert¹⁾. Die Bildung des Jodmethylates lässt sich zwanglos nur unter Zugrundelegung von Formel I erklären.



Bei dieser Auffassung tritt das Cyanid in Parallele zu dem Nitril des Phenylsarkosins²⁾:



Da hier die Cyangruppe verhältnissmässig fest am Kohlenstoff haftet und das Nitril sich mit wässrigen Säuren zu beständigen Salzen vereinigt, sollte man für die aus dem Cotarnin erhaltene Cyanverbindung ein Gleiches erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Allerdings tritt, wenn man die Substanz mit verdünnter Salz- oder Essigsäure zusammenbringt, sofort Lösung ein; aber gleichzeitig macht sich auch der Geruch nach Blausäure bemerkbar. Uebersättigt man die Lösung, so lange als sie noch freie Blausäure enthält, mit Alkali, so fällt naturgemäss wieder etwas von dem schwerlöslichen Cyankörper aus; wird dagegen die gelöste Blausäure durch gelindes Erhitzen verjagt, so scheidet sich auf Alkalizusatz Cotarnin aus. Die Angabe von Hantzsch und Kalb³⁾, wonach das Cyancotarnin indifferent

¹⁾ Ueber diese Verbindungen werde ich später Näheres mittheilen.

²⁾ Tiemann und Piest, diese Berichte 14, 1983.

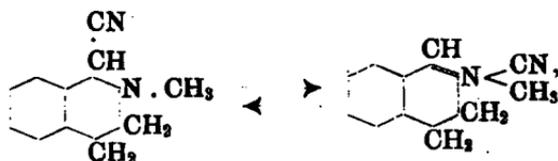
³⁾ Diese Berichte 32, 3131. Mit dieser Empfindlichkeit gegen Säure nimmt das Cotarnincyanid eine Ausnahmestellung gegenüber allen übrigen »Pseudocyaniden« ein, die nach Privatmittheilung der genannten Autoren ihren Angaben entsprechend in der That durch Säuren keine Blausäure abspalten.

gegen Säuren sei, beruht, wie Hr. Hantzsch auf eine diesbezügliche Anfrage mir mittheilte, auf einem Irrthum seines Mitarbeiters.

Bei der Prüfung mit Silbernitrat haben die genannten Autoren eine Abspaltung von Cyansilber nicht beobachtet. Verreibt man den Cyankörper mit Wasser von 15°, so giebt das Filtrat allerdings mit Silberlösung keinen Niederschlag. Doch liegt dies nur an der geringen Löslichkeit der Substanz; verreibt man Letztere direct mit Silbernitratlösung, so bildet sich in wenigen Minuten eine reichliche Menge von Cyansilber. Die heisse, wässrige Lösung des Cyankörpers liefert sofort Cyansilber und Letzteres entsteht auch, wenn man Substanz und Silbernitrat, beide in absolutem Alkohol gelöst, zusammenbringt.

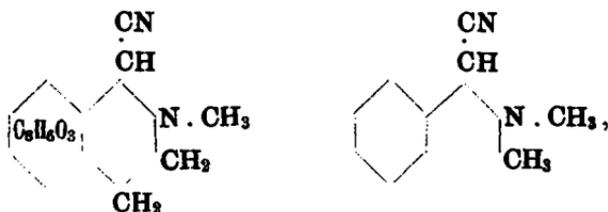
Wie mit Silbernitrat, so reagirt die Substanz in wässriger Lösung auch mit Silberoxyd unter Entstehung von Cyansilber; die Lösung nimmt dabei durch gleichzeitig gebildetes Cotarnin alkalische Reaction an. Diese Umsetzungen erklären sich zwanglos bei Annahme der Formel II, der zu Folge Cyanid und Chlorid analog constituirt sind. In der That lässt sich auch das Chlorid durch Behandlung mit Cyankalium in das Cyanid verwandeln und dies ist zugleich die einfachste Darstellungsmethode für das Letztere.

Wenn es nun auch bei Gegenwart von Wasser nicht möglich ist; Salze des Cyankörpers darzustellen, so gelingt dies doch bei Ausschluss desselben. Beim Verreiben mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff in Benzol erhält man ein Chlorhydrat, welches allerdings schon bei 100° unter Verlust von Blausäure in Cotarninchlorid übergeht. Dieselbe Zerlegung ruft Wasser sofort schon in der Kälte hervor. Man kann also für jede der beiden Formeln:



eine Anzahl von Gründen in's Feld führen, und es liegt hier ein eigenartiger Fall von Desmotropie vor, welche unter Verschiebung der Cyangruppe zu Stande kommt. Zur Erklärung könnte man auch annehmen, dass im Cyancotarnin beide Formen, im Gleichgewichtszustand befindlich, enthalten sind. Bringt man die Substanz mit einem Reagens zusammen, welches nur eine der beiden Formen anzugreifen vermag, so wird dennoch die Gesamtmenge umgewandelt, weil die betreffende Form, in dem Maasse, wie sie verschwindet, von der anderen nachgeliefert wird. Von Interesse ist die Thatsache, dass die Beweglichkeit des Cyans aufhört und die Bindung desselben an den Kohlenstoff eine feste wird, sobald durch Anlagerung von Jodmethyl an das Stickstoffatom Letzteres fünfwerthig geworden ist.

In dem oben zum Vergleich herangezogenen Nitril des Phenylsarkosins lässt sich bekanntlich die Cyangruppe verseifen. Das genaue Analogon des Hydrocyanotarnins wäre das Nitril der Phenyl-dimethyl-amidoessigsäure,

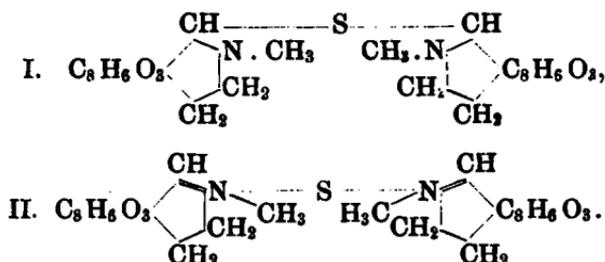


welches bisher in der Literatur nicht beschrieben worden ist. Es wäre von Interesse, das Verhalten einer derartigen Verbindung mit offener Seitenkette kennen zu lernen, und ich werde daher Versuche zur Darstellung derselben demnächst in Angriff nehmen.

Wie mit Blausäure, so liefert das Cotarnin auch mit Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd wohldefinierte Verbindungen. Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Cotarnin erhaltene Körper hat die Zusammensetzung



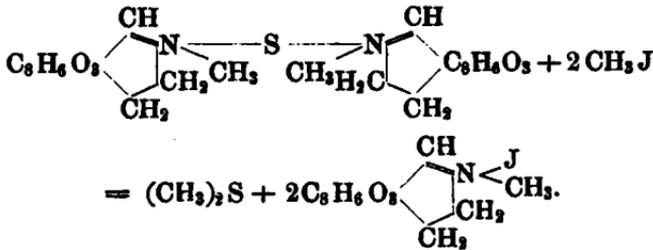
und für seine Constitution kommen wieder zwei Formeln in Frage:



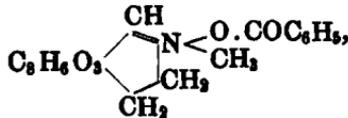
Der ersten Formel zu Folge sollte der Körper basische Eigenschaften besitzen, jedoch war es unmöglich, ein Salz darzustellen. Wässrige verdünnte Salzsäure bewirkt sofort schon in der Kälte Zerfall in Schwefelwasserstoff und Cotarninchlorid; dieselbe Zersetzung wird durch Verreiben mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol hervorgerufen. Mit alkoholischer Pikrinsäure entsteht das Pikrat des Cotarnins.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Formel II; Letztere wird nicht allein dadurch gestützt, dass man den Schwefelkörper aus Cotarninchlorid und Schwefelnatrium oder Natriumsulphydrat glatt darstellen kann, auch der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl

spricht für die Formel II. Die Substanz zerfällt dabei nämlich leicht und glatt schon in der Kälte in Dimethylsulfid und Cotarninjodid.



In ganz analoger Weise reagieren auch andere salzartige Verbindungen des Cotarnins. Das Benzoat z. B.:



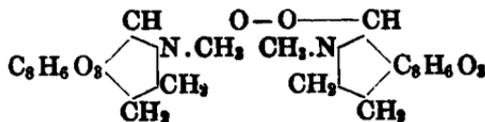
liefert neben dem Jodid Benzoë Säuremethylester, das Acetat giebt Essigester.

Sämmtliche in Betracht kommenden Reactionen lassen sich somit, ohne dass man einen Bindungswechsel anzunehmen braucht, erklären, wenn man den Schwefelkörper als substituirtes Ammoniumsulfid anspricht, eine Auffassung, gegen welche aber mit Recht seine Unlöslichkeit in Wasser und seine Beständigkeit gegen Alkali geltend gemacht werden könnten, sodass auch hier ein Fall von Desmotropie vorzuliegen scheint.

Für die aus Cotarnin und Wasserstoffsperoxyd entstehende, in Wasser unlösliche Verbindung

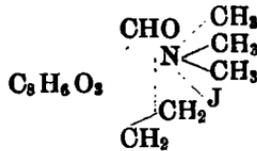


dürfte dagegen die Formel

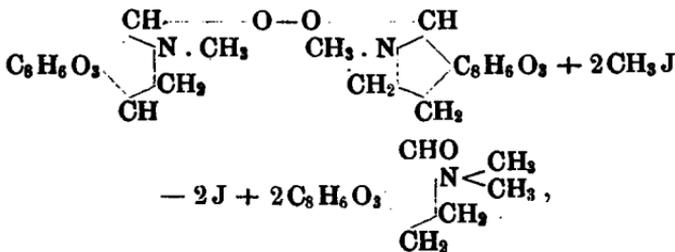


vorzuziehen sein. Durch Säuren werden allerdings bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd sofort Cotarninsalze daraus gebildet. Mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol hingegen entsteht eine salzartige Verbindung, welche durch Wasser in Peroxyd und Cotarninchlorid zerfällt. Auch das Verhalten gegen Jodmethyl spricht dafür, dass die Superoxydgruppe am Kohlenstoff haftet. Das zu erwartende Product der directen Addition von Methyljodid hat sich freilich nicht fassen lassen; die Reaction geht

weiter und es entsteht neben Jod in guter Ausbeute Cotarnmethinmethyljodid, für welches die Constitution



bewiesen ist¹⁾. Wie die einzelnen Phasen dieser Reaction verlaufen, ist nicht ermittelt worden. Wahrscheinlich wird zuerst Methylcotarnin gebildet,



welches sich dann weiter mit Jodmethyl vereinigt. Auf jeden Fall kann der Aldehydsauerstoff nur von der Superoxydgruppe herkommen.

Cyancotarnin.

Man erhält den Körper am einfachsten, indem man Cotarnin in Wasser suspendirt, Salzsäure bis zur Lösung hinzutropft und dann Cyankalium dazugiebt. Die sich ausscheidende, halb feste Masse erstarrt bald krystallinisch und schmilzt alsdann gegen 85—90°; aus heisser, alkoholischer Lösung krystallisiren prachtvolle Säulen, die scharf bei 95—96° schmelzen. Die Vermuthung, dass beim Umkrystallisiren Umlagerung stattfindet, hat sich nicht bestätigt; das niedriger und das höher schmelzende Product unterscheiden sich nur durch den Grad der Reinheit.

0.3108 g Sbst.: 0.722 g CO_2 , 0.1608 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 63.40, H 5.69.

Gef. » 63.38, » 5.74.

In Chloroform, Benzol, Aether und Ligroin ist die Verbindung leicht, in Wasser schwer löslich. — Wässriges Alkali wirkt bei gelinder Temperatur nicht ein, bei einem Versuch, durch Kochen mit alkoholischem Kalihydrat die Cyangruppe zu verseifen, wurde Bildung reichlicher Mengen von Cyankalium constatirt.

Durch wässrige Säuren wird das Cyanid sofort unter Abspaltung von Cyanwasserstoff zersetzt, verreibt man es dagegen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol, so geht es zunächst in eine halb feste

¹⁾ Vergleiche Roser, Ann. d. Chem. 249, 157.

Masse über, die bald krystallinisch wird. Das Product spaltet sehr leicht Blausäure ab, sowohl beim Erhitzen auf 100° , wie auch beim Lösen in Wasser; gleichzeitig entsteht Cötarninchlorid. — Dass das Cyanid mit Silbernitrat und Silberoxyd leicht reagirt, ist schon erwähnt worden.

Cyanhydrocotarninmethyljodid.

Erwärmt man das Cyanid einige Stunden unter Rückfluss mit Jodmethyl, so geht es quantitativ in das Jodmethylat über, welches aus heissem Wasser in prachtvollen derben Krystallen herauskommt. Dieselben schmelzen bei $204-205^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.2875 g Sbst.: 0.4612 g CO_2 , 0.1175 g H_2O . — 0.1553 g Sbst.: 10.57 ccm N (16.5° , 744.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{J}$. Ber. C 43.3, H 4.88, N 7.2.

Gef. » 43.7, » 4.5, » 7.7.

Das Jodmethylat ist in Alkohol schwer löslich; aus concentrirter heisser Salzsäure lässt es sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Cotarninsulfid.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, kalt gesättigte Lösung von Cotarnin, so krystallisirt sehr bald eine Verbindung, die vom anhaftenden Cotarnin durch Waschen mit warmem Alkohol befreit werden kann. Die Substanz ist rein weiss; ihr Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens sehr abhängig und wird gewöhnlich bei $146-148^{\circ}$ (unter Zersetzung) gefunden. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, kaum in Aether und Ligroin. In kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen damit tritt Zersetzung ein. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

0.2359 g Sbst.: 0.519 g CO_2 , 0.1245 g H_2O . — 0.1761 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 , 0.094 g H_2O . — 0.304 g Sbst.: 0.1692 g BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 61.01, H 5.9, S 6.8.

Gef. » 61.1, 61.1, » 5.9, 5.8, » 7.5.

Mit verdünnten Säuren übergossen, wird Schwefelwasserstoff entwickelt und die Lösung enthält dann Cotarninsalze. Verreibt man die Substanz mit Chlorwasserstoff-Benzol, so tritt nur schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Dass aber dennoch eine Zersetzung, analog der obigen, eingetreten ist, ersieht man daraus, dass das Reactionsproduct — ohne Gasentwicklung — sich fast völlig in Wasser löst. Die filtrirte Lösung giebt mit Alkali Cotarnin.

Beim Verreiben mit wässrigem Alkali wird der Körper nicht zerlegt; auch wenn man ihn in verdünnter, alkoholischer Kalilauge warm löst, kommt er unverändert wieder heraus.

Einwirkung von Jodmethyl.

Erwärmt man eine möglichst concentrirte Lösung des Körpers in Chloroform mit Jodmethyl, so macht sich sofort starker mercaptanartiger Geruch bemerkbar und es scheidet sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab, die durch den Schmelzpunkt (180°) und ihre Reactionen als Cotarninjodid erkannt wurde.

Cotarninsuperoxyd.

Dieser Körper wurde erhalten, als man das aus Cotarnin und Anilin entstehende Product¹⁾ mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren versuchte. Es ergab sich dabei, dass die Entstehung des Körpers unter Spaltung des Anils vor sich geht. Zur Darstellung verfährt man am besten so, dass eine gesättigte, methylalkoholische Lösung von Cotarnin mit dem gleichen Volumen von dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird. Nach einer halben Stunde werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet.

0.3816 g Sbst.: 0.846 g CO_2 , 0.2061 g H_2O . — 0.2350 g Sbst.: 0.523 g CO_2 , 0.133 g H_2O . — 0.4402 g Sbst.: 23 ccm N (18° , 753 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$. Ber. C 61.01, H 5.9, N 5.9.
Gef. » 60.45, 60.68, » 6.0, 6.28, » 5.98.

Diese Werthe kommen denen, welche sich für Cotarnin, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, berechnen (C 60.76, H 6.3, N 5.9) sehr nahe. Dass aber kein Cotarnin vorliegt, geht schon aus dem Schmelzpunkt hervor; derselbe liegt freilich nur wenige Grade höher, er wird gewöhnlich gegen 140° beobachtet; es tritt dabei aber ein lebhaftes Schäumen auf, welches beim Cotarnin nicht zu beobachten ist. Auch löst sich die neue Substanz schwer in Methylalkohol und lässt sich daraus umkrystallisiren. In Wasser ist sie nicht, in Aether und Ligroïn sehr wenig, in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol leicht löslich und wird bei längerem Kochen mit diesen Lösungsmitteln partiell zersetzt. Am besten eignet sich zur Unterscheidung von Cotarnin das Verhalten gegen angesäuerte Jodkaliumlösung; der neue Körper scheidet dabei sofort Jod ab. Säuren bewirken sofortige Spaltung in Wasserstoffsuperoxyd und Salze des Cotarnins.

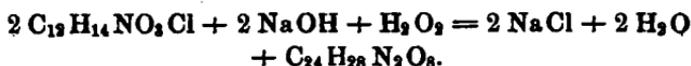
Platinchlorid fällt aus solcher Lösung das Platindoppelsalz des Cotarnins (Schmp. 212°), Quecksilberchlorid das charakteristische Doppelsalz vom Schmp. 180° und im Filtrat von diesen Niederschlägen lässt sich H_2O_2 nachweisen.

Zu beachten ist, dass, wenn man das Superoxyd mit Säuren in Lösung bringt, und dann Alkali zusetzt, nicht Cotarnin, sondern die

¹⁾ Dasselbe wird später beschrieben werden.

ursprüngliche Substanz wieder ausfällt, indem das in Freiheit gesetzte Wasserstoffperoxyd wieder in Reaction tritt.

In der That lässt sich das Superoxyd auch gewinnen, indem man die Lösung von Cotarninchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali versetzt.



Bei dem Versuch, durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu einem Salz des Superoxyds zu gelangen, trat Zersetzung ein. Man erhält aber ein solches beim Verreiben mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Benzol, wobei ein Farbenschlag von Weiss in Gelblich eintritt. Das auf Thon getrocknete Product ist in Wasser klar löslich; die Lösung scheidet Jod aus Jodkalium ab und giebt, mit Bichromat, Schwefelsäure und Aether geschüttelt, starke Blaufärbung.

Einwirkung von Jodmethyl.

Bei längerem Stehen des Superoxyds mit überschüssigem Jodmethyl, oder besser beim Kochen damit, entsteht ein Körper, der erst über 200° schmilzt. Wäscht man das Reactionsproduct, nach Verdunsten des Jodmethyls, mit warmem Chloroform, so ist es schwach bräunlich gefärbt und schmilzt gegen 215°. Dasselbe erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren in jeder Beziehung identisch mit dem von Roser entdeckten Cotarmethinmethyljodid, welches bei 222° schmilzt. — Die Ausbente ist quantitativ; nebenher wird nur Jod gebildet. —

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Kochen des Superoxyds mit Essigsäureanhydrid wurde eine bei 202° schmelzende Substanz erhalten, die sich als die von Bowman¹⁾ beschriebene Acetylhydrocotarninessigsäure erwies.

0.1694 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₆H₁₉NO₆. Ber. C 59.8, H 5.9.

Gef. » 59.9, » 5.9.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2431.