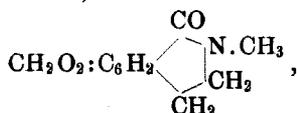


283. Martin Freund und Georg Wulff: Zur Kenntniss  
des Cotarnins.

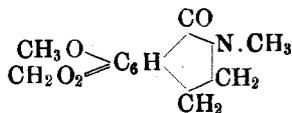
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 29. April 1902.)

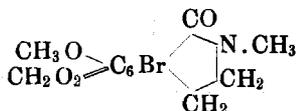
Das Hydrastinin,  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CH}_3 \end{array} \right.$ , geht, wie M. Freund<sup>1)</sup> vor längerer Zeit gezeigt hat, beim Oxydiren mit Permanganat in Oxyhydrastinin,



über. Es war zu erwarten, dass das dem Hydrastinin so nahe verwandte Cotarnin sich analog verhalten würde, und es ist uns in der That gelungen, daraus einen Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  und der Constitution:



herzustellen, welchen wir als Oxycotarnin bezeichnen. Der Körper wurde durch Darstellung des Bromsubstitutionsproductes:



noch näher charakterisirt.

Nebenher entsteht bei der Oxydation eine Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_5$ , in welcher das Methylimid der von Roser<sup>2)</sup> entdeckten Cotarnsäure,



erkannt wurde. Aus dem Reactionsproduct liess sich endlich noch ein wenig des sauren Kaliumsalzes der Cotarnsäure isoliren.

Oxydation von Cotarnin mit Permanganat  
in alkalischer Lösung.

6 g Cotarnin, suspendirt in 250 ccm Wasser, wurden unter Rühren im Laufe von 6 Stunden mit 19 g Kaliumpermanganat, gelöst in 1 L Wasser, tropfenweise versetzt. — Die Flüssigkeit wird hierauf vom Braunsteinniederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 456 [1889].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 249, 165.

angesäuert. Im Niederschlag ist die Hauptmenge des Cotarnsäuremethylimids enthalten, welches durch Extraction mit Chloroform daraus isolirt werden kann; im Filtrat findet sich das Oxyhydrastinin und ein wenig des Methylimids; dampft [man die Lösung ein, so scheidet sich Letzteres aus. Man filtrirt es ab und schüttelt hierauf mit Chloroform aus, welches beim Verdunsten das Oxycotarnin als bald erstarrendes Oel zurücklässt. Aus der erschöpften Flüssigkeit krystallisirt bei weiterem Eindampfen ein Gemisch von Chlorkalium, oxalsaurem Kalium und saurem cotarnsaurem Kalium, welches Letzteres durch mehrfaches Umkrystallisiren isolirt wurde. Vom Oxycotarnin wurden 20—22 pCt., vom Methylimid 9 pCt. des angewandten Cotarnins gewonnen. Die Menge des cotarnsauren Kaliums ist sehr gering.

Oxycotarnin,  $C_{12}H_{13}NO_4 + H_2O$ .

Das Rohproduct wird durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser in farblosen, bei 69—70° schmelzenden Prismen erhalten. Letztere enthalten 1 Mol. Wasser, welches bei gelindem Erwärmen oder über Schwefelsäure entweicht.

0.2517 g Sbst.: 0.018 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{13}NO_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.12. Gef.  $H_2O$  7.15.

Die trockne Substanz schmilzt bei 108°.

0.2477 g Sbst.: 0.5562 g  $CO_2$ , 0.1281 g  $H_2O$ . — 0.2556 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}NO_4$ . Ber. C 61.28, H 5.53, N 5.95.

Gef. » 61.24, » 5.74, » 6.08.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Gefriermethode in Benzollösung ausgeführt, ergab im Mittel von vier Bestimmungen 237 (ber. 235).

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform, leicht in Wasser und Benzol, etwas weniger in Aether, am schwersten in Ligroin. Aus der gesättigten, wässrigen Lösung wird die Substanz durch Alkali abgeschieden. Durch Kochen mit starker Salzsäure wird sie ebenso wenig wie durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verändert. Mit Goldchlorid entsteht ein krystallinisches Doppelsalz vom Schmp. 160°. Analysirt wurde das

Platindoppelsalz, welches orangefarbene, rechtwinklige Tafeln bildet. Sie schmelzen, im Wasserbade getrocknet, bei 179—180° unter Zersetzung.

0.1045 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

$(C_{12}H_{13}NO_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 22.17. Gef. Pt 22.39.

Oxybromcotarnin,  $C_{12}H_{12}BrNO_4$ ,

scheidet sich in feinen, silberglänzenden Nadelchen aus, wenn man zur wässrigen Lösung des Oxycotarnins die berechnete Menge Brom-

wasserstoff hinzufügt. In Wasser ist es schwer löslich. Schmp. 125—126°.

0.1327 g Sbst.: 0.2217 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>4</sub>. Ber. C 45.86, H 3.82.

Gef. » 45.56; » 4.00.

#### Cotarnsäuremethylimid.

Das Rohproduct, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 205—206°.

0.189 g Sbst.: 0.3888 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1288 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 755 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 56.17, H 3.83, N 5.96.

Gef. » 56.11, » 3.96, » 6.17.

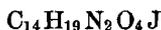
Der Körper ist in Wasser sehr schwer löslich. Durch Erhitzen mit Alkali liess er sich in Cotarnsäure überführen.

#### 284. Martin Freund und Paul Bamberg: Zur Kenntniss des Cotarnins.

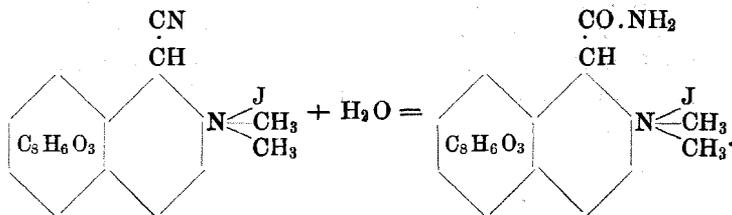
[Mitth. aus dem chem. Laborat. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1902.)

Vor einiger Zeit hat M. Freund<sup>1)</sup> das Cyanhydrocotarninmethyljodid beschrieben und erwähnt, dass dasselbe unter der Einwirkung von Alkalien in eine andere Verbindung übergeht. Wir haben diese Reaction näher studirt und gefunden, dass bei Anwendung von verdünntem Alkali ein Körper von der Zusammensetzung



entsteht, der also ein Molekül Wasser mehr als die Ausgangssubstanz enthält und seinen Eigenschaften zufolge als Carbonamid des Hydrocotarninjodmethylats anzusprechen ist:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 380 [1900]. Versehentlich ist in dieser Abhandlung als Mitarbeiter Hr. Hugo Preuss genannt, während derselbe Louis Preuss heisst.